

Funktionalisierung von Oberflächen durch Integration von Polyalkylcyanoacrylat-Nanokapseln



Offen im Denken

Der Fakultät Chemie der Universität
Duisburg-Essen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
eingereichte Dissertation

von

Dipl.-Lab.Chem. Martina Cybik

aus

Warstein

Datum der Einreichung: 07.10.2016

Vorsitzende: Prof. Dr. B. Siebers

1. Gutachter: Prof. Dr. C. Mayer

2. Gutachter: Prof. Dr. H. W. Siesler

Tag der mündlichen Prüfung: 19.01.2017

Selbstverpflichtungserklärung

Ich erkläre, dass die vorliegende Dissertation ohne fremde Hilfe und nur unter Verwendung der zulässigen Mittel sowie der angegebenen Literatur in der Zeit von Juli 2010 bis Juni 2016 im Arbeitskreis Prof. Dr. C. Mayer an der Universität Duisburg-Essen angefertigt und in dieser oder ähnlicher Form bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, den 07.10.2016

Martina Cybik

Inmitten der Schwierigkeiten liegt die Möglichkeit!

A. Einstein

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Christian Mayer ganz herzlich für die Überlassung des sehr interessanten Promotionsthemas sowie für seine fortwährende Unterstützung und wissenschaftliche Betreuung während der Promotionszeit.

Herrn Prof. Dr. Heinz Wilhelm Siesler danke ich sehr für die Übernahme des Koreferats.

Mein Dank gilt Herrn Dr. Sven Beuermann für die Möglichkeit das Thema fortzuführen und die damit verbundene tolle Einarbeitung.

Bei Herrn Holger Nissen und Herrn Carsten Stamm sowie bei Dr. Sven Beuermann bedanke ich mich sehr für die freundliche Hilfe beim Thema Galvanik. Frau Elke Normann stand mir bei der UV/Vis- Spektroskopie mit Rat und Tat zur Seite. Dafür danke ich ihr. Herrn Dr. Johannes Rüsing danke ich für die Unterstützung bei den Messungen des Zeta-Potentials.

Herr Dr. Jürgen Linders danke ich für seine stetige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft sowie die gute Arbeitsatmosphäre in unserem Büro.

Den technischen Mitarbeitern des Arbeitskreises, Herrn Dipl.-Ing. Manfred Zähres, Herrn Dipl.-Ing. Uwe Bachorski und Frau Kirsten Schwark, möchte ich für die messtechnische Hilfe und Diskussionsbereitschaft danken.

Den Mitgliedern des EU-CORNET-Projektes danke ich für die hilfreichen Gespräche. Mein Dank gilt insbesondere Herrn Dr. Wanner, Herrn Dr. Schreiner, Frau Nieradzik und Herrn Dr. Poortemann für die experimentelle Unterstützung und Diskussionsbereitschaft sowie die tolle Zusammenarbeit.

Ein besonderer Dank gilt den Bachelor- und Lehramtsstudierenden, die mit ihren Arbeiten und ihrem Einsatz zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem zweiten Arbeitgeber, der Commerz Direktservice GmbH und hier im Besonderen den Kollegen und Kolleginnen des Customer Support, möchte ich ebenfalls für die Unterstützung und Flexibilität in der Arbeitszeit während der Promotionsphase danken.

Meinen größten Dank möchte ich meinem Mann Ingo Wellerling für seine unermessliche Unterstützung und Geduld aussprechen.

Ein weiteres großes Dankeschön widme ich meiner Familie, die über eine große Entfernung an mich geglaubt und mich unterstützt hat.

Schließlich möchte ich allen anderen danken, die mich bei der Erstellung der Dissertation unterstützt haben und die hier ungenannt bleiben.

Abstract

In order to functionalize surfaces, functional reagents are enclosed into polymer nanocapsules with diameters around 300 nm. These in turn are incorporated into metallic or paint coatings to establish functionalities like local lubrication or corrosion protection. Two approaches are being applied:

The functionalization of metallic surfaces is done on the one hand via integration of the nanocapsules into metallic surfaces by a modified Ni-Watts galvanic process and on the other hand by a dispersion which is incorporated in a water-based paint.

If the treated surface is damaged, the integrated nanocapsules are destroyed. The capsules integrated in the galvanic layer release the oil and produce a lubricating effect. The nanocapsules which are integrated in the paint include corrosion inhibitors and selfhealing resins, which seal the scratches and partially inhibit further corrosion. The anti-corrosive function of the layer is successfully proven by electrochemical impedance spectroscopy.

Functionalized surfaces can be protected against environmental conditions. It is possible e.g. to extend maintenance intervals and reduce repair costs. This makes a lasting contribution to the life time of material and saves resources.

Zusammenfassung

Um Oberflächen zu funktionalisieren, werden funktionelle Reagenzien in Polymer-Nanokapseln mit Durchmessern um 300 nm eingeschlossen. Diese wiederum werden in Metall- oder Lackschichten eingebunden, um Funktionalitäten wie eine lokale Schmierung oder Korrosionsschutz zu etablieren. Zwei Ansätze werden dafür angewandt:

Die Funktionalisierung metallischer Oberflächen erfolgt zum einen durch Integration von Nanokapseln durch eine modifizierte Ni-Watts-Galvanik und zum anderen durch eine Dispersion, die in einen Wasserlack eingearbeitet wird.

Wird die so behandelte Oberfläche beschädigt, werden die integrierten Nanokapseln zerstört. Die in die galvanische Schicht eingebrachten Kapseln setzen ihr Öl frei und erzeugen einen Schmiereffekt. Nanokapseln, die im Lack integriert werden, enthalten Korrosionsinhibitoren und selbstheilende Harze, die die Kratzer teilweise verschließen und weitere Korrosion hemmen. Dieser Effekt wird mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) erfolgreich nachgewiesen.

Durch funktionalisierte Oberflächen werden diese vor Umwelteinflüssen geschützt. So können z.B. Wartungsintervalle verlängert und Reparaturkosten reduziert werden. Dies trägt nachhaltig zur Langlebigkeit der verwendeten Materialien und somit zur Schonung von Ressourcen bei.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|---------|---|----|
| 1. | Einleitung und Aufgabenstellung | 1 |
| 1.1 | Einleitung..... | 1 |
| 1.1.1 | Nanotechnologie und Nanopartikel..... | 1 |
| 1.1.2 | Oberflächenfunktionalisierung | 2 |
| 1.2 | Aufgabenstellung | 5 |
| 2. | Theoretische Grundlagen | 6 |
| 2.1 | Diffusion und Teilchenbewegung | 6 |
| 2.1.1 | Diffusion..... | 6 |
| 2.1.2 | Brownsche Teilchenbewegung..... | 7 |
| 2.2 | Kolloidale Systeme, Emulsionen..... | 8 |
| 2.3 | Synthese und Aufbau von Nanokapseln | 9 |
| 2.3.1 | Theorie des Bildungsmechanismus nach Al Khouri Fallouh..... | 9 |
| 2.3.2 | Theorie des Bildungsmechanismus nach Gallardo | 10 |
| 2.3.3 | Bildung von Nanokapseln | 11 |
| 2.3.4 | Aufbau von Nanokapseln | 12 |
| 2.3.5 | Chitosan..... | 13 |
| 2.4 | Galvanik..... | 14 |
| 2.4.1 | Grundlagen der Galvanotechnik..... | 14 |
| 2.4.1.1 | Allgemeines | 14 |
| 2.4.1.2 | Verwendung von Nickel in der Galvanik | 15 |
| 2.4.1.3 | Historische Entwicklung der Nickelgalvanik | 16 |
| 2.4.1.4 | Nickelelektrolyte..... | 17 |
| 2.4.1.5 | Eigenschaften des Nickel-Überzugs | 19 |
| 2.4.2 | Zeta-Potential | 23 |
| 2.4.3 | Elektrochemisches Potential | 27 |
| 2.5 | Korrosion und Korrosionsschutz | 28 |
| 2.5.1 | Korrosion..... | 28 |
| 2.5.2 | Korrosionsschutz | 29 |
| 2.5.3 | Korrosionsinhibitoren..... | 31 |
| 2.5.3.1 | Additive G50..... | 31 |
| 2.5.3.2 | Rewocoros AC 28 | 32 |

| | | |
|---------|--|----|
| 2.5.3.3 | Rewocoros AC 101 | 33 |
| 2.6 | Charakterisierungsmethoden | 33 |
| 2.6.1 | Dunkelfeldmikroskopie | 33 |
| 2.6.2 | Dynamische Lichtstreuung (DLS) | 36 |
| 2.6.3 | Rasterkraftmikroskopie (AFM) | 36 |
| 2.6.3.1 | Betriebsmodi des Rasterkraftmikroskops (AFM) | 38 |
| 2.6.3.2 | Bestimmung der Federkonstanten | 40 |
| 2.6.3.3 | Kraftspektroskopie | 42 |
| 2.6.4 | UV / Vis-Spektroskopie | 44 |
| 2.6.5 | Neutraler Salzsprühtest (NSS) | 46 |
| 2.6.6 | Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) | 46 |
| 3. | Experimenteller Teil | 48 |
| 3.1 | Synthese von Nanokapseln für die Metall-Kompositschicht | 48 |
| 3.1.1 | Synthese von ölgefüllten Nanokapseln | 48 |
| 3.1.2 | Kationische Nanokapseln mit Benzalkoniumchlorid | 49 |
| 3.1.3 | Kationische Nanokapseln mit Chitosan | 49 |
| 3.2 | Synthese von Nanokapseln für die funktionalisierte Lackschicht | 50 |
| 3.2.1 | Nanokapseln mit Rewocoros AC 101 | 50 |
| 3.2.2 | Nanokapseln mit Rewocoros AC 28 | 50 |
| 3.2.3 | Nanokapseln mit Additive G50 | 51 |
| 3.3 | Methoden zur Charakterisierung von Nanokapseln | 52 |
| 3.3.1 | Größenbestimmung | 52 |
| 3.3.1.1 | Größenbestimmung mittels Dunkelfeldmikroskopie | 52 |
| 3.3.1.2 | Größenbestimmung mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) | 54 |
| 3.3.2 | Bestimmung des Zeta-Potentials | 54 |
| 3.3.3 | Oberflächenabtastung mit dem AFM | 54 |
| 3.4 | Herstellung funktioneller Schichten | 55 |
| 3.4.1 | Galvanische Beschichtung von Oberflächen | 55 |
| 3.4.2 | Strom-Spannungs-Kurven | 56 |
| 3.4.3 | Passivierung | 57 |
| 3.5 | Oberflächenfunktionalisierung mit Nanokapseln | 57 |
| 3.5.1 | Funktionalisierung durch galvanische Beschichtung | 57 |
| 3.5.2 | Funktionalisierung durch Lack | 58 |
| 3.6 | Charakterisierung der galvanischen Schicht | 59 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 3.6.1 | Nanokapseln mit Farbstoff | 60 |
| 3.6.2 | Nanokapseln mit Duftstoff | 60 |
| 3.6.3 | Vernickelung mit Stromumkehr | 60 |
| 3.6.4 | Anätzen der galvanischen Schicht..... | 61 |
| 3.7 | Charakterisierung der Lackschicht | 61 |
| 4. | Ergebnisse und Diskussion..... | 63 |
| 4.1 | Oberflächenfunktionalisierung | 63 |
| 4.2 | Ölgefüllte Nanokapseln | 63 |
| 4.3 | Kationische Nanokapseln zur Verwendung in der Galvanik..... | 66 |
| 4.3.1 | Kationische Nanokapseln mit Benzalkoniumchlorid | 66 |
| 4.3.2 | Kationische Nanokapseln mit Chitosan | 71 |
| 4.4 | Nanokapseln mit Korrosionsinhibitoren..... | 81 |
| 4.4.1 | Inhibitorhaltige Kapseln mit Rewocoros AC 101 | 81 |
| 4.4.2 | Inhibitorhaltige Kapseln mit Rewocoros AC 28 | 83 |
| 4.4.3 | Inhibitorhaltige Kapseln mit Additive G50..... | 85 |
| 4.5 | Darstellung galvanischer Schichten..... | 89 |
| 4.5.1 | Strom- und Spannungs-Kurven während der Galvanik | 91 |
| 4.5.2 | Oberflächencharakterisierung | 92 |
| 4.5.3 | Passivierung | 93 |
| 4.5.4 | Galvanische Schichten ölgefüllter und kationischer Nanokapseln | 93 |
| 4.5.5 | Galvanische Schichten kationischer Nanokapseln mit Chitosan | 95 |
| 4.6 | Nachweis der Funktionalisierung der galvanischen Schicht | 98 |
| 4.6.1 | Nachweis durch Nanokapseln mit Farbstoff | 98 |
| 4.6.2 | Nachweis durch Nanokapseln mit Duftstoff | 99 |
| 4.6.3 | Nachweis durch Vernickelung mit Stromumkehr | 100 |
| 4.6.4 | Nachweis durch Anätzen der galvanischen Schicht..... | 102 |
| 4.7 | Nachweis der Oberflächenfunktionalisierung durch inhibitorhaltige Nanokapseln | 107 |
| 4.7.1 | Nachweis des Korrosionsschutzes durch Oberflächenfunktionalisierung | 107 |
| 4.7.2 | Vergleich der untersuchten Systeme | 117 |
| 5. | Zusammenfassung und Ausblick | 121 |
| 6. | Literaturverzeichnis..... | 124 |
| 7. | Anhang | 131 |
| 7.1 | Synthesen..... | 131 |
| 7.2 | Ergebnisse der elektrochemischen Impedanzspektroskopie..... | 134 |
| 7.3 | Geräte und Chemikalien | 140 |

| | | |
|-------|------------------------------------|-----|
| 7.3.1 | Geräte | 140 |
| 7.3.2 | Chemikalien | 140 |
| 7.4 | Verwendete Abkürzungen | 141 |
| 7.5 | Formelsymbole und Konstanten | 142 |
| 7.6 | Abbildungsverzeichnis | 144 |
| 7.7 | Tabellenverzeichnis | 148 |

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

1.1.1 Nanotechnologie und Nanopartikel

Der Begriff Nanotechnologie, der die Analyse und Veränderung von Materie im Nanometerbereich (1 nm bis 100 nm) beschreibt, wird seit etwa zehn Jahren in Wissenschaft und technischen Anwendungen verwendet. Dabei muss mindestens eine Dimension der betrachteten Strukturen in dieser Größenordnung liegen. Dieser Bereich war dem Menschen zuvor verschlossen, weil eine Analyse im Nanometerbereich nicht möglich war. Im Nanometerbereich liegen ebenfalls komplexe Moleküle, wie die DNA oder auch Viren, vor. Im Allgemeinen beschäftigt sich die Nanotechnologie mit der Entwicklung von Materialien, mit Strukturen im Nanometerbereich und der Erforschung der Eigenschaften dieser neu entwickelten Materialien. Dazu können zwei Methoden verwendet werden. Beim „Top-down“-Prinzip werden vorhandene Strukturen soweit verkleinert, bis sie die erwünschte Größe erreicht haben. Mit Hilfe des „Bottom-up“-Verfahrens werden durch kontrollierte Selbstorganisation von einzelnen Atomen oder Molekülen neue Werkstoffe geschaffen ^[1]. Auf Grund ihrer großen Oberfläche können völlig neue Eigenschaften beobachtet und technisch genutzt werden ^[2]. Aus dem Vortrag von *Feynman* „There’s plenty of room at the bottom“ aus dem Jahr 1959 ^[3] geht hervor, dass Strukturen Atom für Atom gezielt manipuliert und aufgebaut werden könnten. Wissenschaftler aus unterschiedlichen Fachrichtungen, wie zum Beispiel der Chemie, Physik und der Medizin arbeiten vereint an diesem Thema. Hieraus leiten sich eine Vielzahl von Anwendungen ab. Sie finden u.a. in der Automobilindustrie ihren Einsatz, wie beispielsweise in kratzbeständigen Lacken oder auch in korrosionsbeständigen Komponenten. Zwei Anwendungen aus dem medizinischen Bereich sind die Verwendung als „Drug-Delivery-System“ ^[4-6] oder auch als Sauerstoffträger für künstlichen Blutersatz ^[7, 8].

Die Entwicklung und Erforschung neuer und wirtschaftlicher Prozesse und Materialsysteme sind wichtige Bestandteile unserer zukunftsorientierten Gesellschaft. Dabei bietet das Gebiet der Nanotechnologie effiziente und intelligente Lösungen in den Bereichen der Energie-, Informations-, Kommunikations- und Medizintechnik. Durch die Möglichkeit, Strukturen im Nanometerbereich herzustellen, können physikalische und chemische Eigenschaften der Systeme manipuliert und in neuen Anwendungen eingesetzt werden.

Der Arbeitskreis Prof. Mayer in der physikalischen Chemie an der Universität Duisburg-Essen beschäftigt sich mit der Erforschung von medizinisch und industriell einsetzbaren Nanokapseln.

1.1.2 Oberflächenfunktionalisierung

Oberflächen von Materialien sind ständig verschiedenen Umwelteinflüssen ausgesetzt. Sie werden von Licht und Wärme, Wasser und Schmutz beeinflusst. Durch diese Einflüsse werden besondere Anforderungen an die Oberflächen gestellt, die gezielt für die jeweiligen Bedürfnisse chemisch verändert werden können ^[9]. Die Benetz- und Verschmutzbarkeit von Oberflächen beruht auf der Wirkung verschiedener Kräfte, wie der Kohäsionskraft und der Adhäsionskraft. Während die Kohäsionskraft die Anziehungskraft zwischen den Molekülen in einer Flüssigkeit beschreibt, wirkt die Adhäsionskraft zwischen einem Molekül in einer Flüssigkeit und einer festen Oberfläche. Als Maß für die relativen Stärken beider Kräfte dient der Kontaktwinkel Θ , der somit auch für die Benetzbarkeit gilt. Der Kontaktwinkel wird seinerseits durch Grenzflächenspannungen bestimmt ^[10]. Ist die Adhäsionskraft stärker als die Kohäsionskraft, benetzt eine Flüssigkeit die Oberfläche. Der Kontaktwinkel ist $< 90^\circ$ und die Oberfläche hat hydrophile Eigenschaften. Umgekehrt nimmt die Flüssigkeit bei kleinen Adhäsionskräften die Form einer Kugel an und berührt die Oberfläche aufgrund ihrer Oberflächenspannung nur in einen kleinen Punkt. Der Kontaktwinkel ist in diesem Fall $> 90^\circ$. Die Oberfläche ist hydrophob ^[9].

Oberflächen lassen sich wasserabweisend beschichten, um die Benetzbarkeit zu verringern. Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung von Siliconen. Diese sind vielfältig einsetzbar und dienen z.B. im Textilbereich zur Beschichtung von Zelten, Fallschirmen und Rettungswesten. Außerdem können sie als Silikonharzfarbe bei Anstrichen im Außenbereich eingesetzt werden. Neben ihrer hydrophoben Eigenschaft sind sie dampfdurchlässig und schwer entflammbar ^[11].

Der Effekt der Hydrophobie kommt auch in der Natur vor. Er wird als „Lotus-Effekt“ bezeichnet, da sich neben verschiedenen anderen Pflanzen (z.B. Tulpen, Kohl, Kapuzinerkresse) auch die Lotusblume, die in Asien als Symbol der Reinheit gilt, diesen Effekt zu Nutze macht. Das Besondere an diesen Pflanzen ist die Mikrostrukturierung der Oberfläche. Die Mikrostruktur besteht aus einem Polymergerüst, in welches Wachse eingelagert sind. Die Wachse bilden dreidimensionale Strukturen in der Art von Noppen aus. Besitzt eine hydrophobe Oberfläche noch eine Mikrostruktur, befindet sich Luft zwischen der Oberfläche und dem Wassertropfen. Das führt zu einer noch kleineren Kontaktfläche und die zusätzliche Neigung des Blattes veranlasst den Tropfen, daran herunter zu rollen. Dadurch kann die ganze Tropfenoberfläche Staubpartikel aufnehmen und so das Blatt reinigen ^[9, 12, 13]. Der Lotus-Effekt kann industriell genutzt werden. Es werden Ansätze entwickelt, in welchen kleine Partikel mit hydrophoben Polymeren oder Wachsen kombiniert werden ^[14].

Eine weitere Anwendung von funktionalisierten Oberflächen wird in der Autoindustrie eingesetzt. Hier werden Nanopartikel für die Beschichtung von Oberflächen verwendet. Da metallische Nanopartikel eine größere Härte besitzen, als Teilchen im Mikrometerbereich, dienen sie als Grundlage kratzfester Lacke ^[9].

Selbstheilende Oberflächen sind schon seit der Antike bekannt. Durch den Einsatz des „Opus caementitium“, welcher aus Stein, Sand und Kalkstein mit Puzzolanen (Vulkanasche) besteht, der für die Bauwerke verwendet wurde, werden in gebildeten Rissen alkalische Rückstände im Beton durch Wasser gelöst und reagieren mit dem Kohlendioxid der Luft zu Calciumcarbonat (Kalkstein). Dies ist in der Lage, Risse wieder zu verschließen^[15–17].

In der belebten Welt existiert ebenfalls ein Prozess der Selbstheilung. Bei Menschen und Tieren wird dieser initiiert, wenn eine Verletzung erfolgt ist. Der Prozess der Wundheilung beginnt selbstständig und wird durch die Gerinnung des Blutes unter Krustenbildung gestartet^[18]. Pflanzen verschließen ihre Wunden zunächst durch Plastifizierung, danach folgt Zellteilung^[19]. In der Wissenschaft wird dieses Prinzip ebenfalls verfolgt. An beschädigten Stellen eines Materials werden flüssige Komponenten freigesetzt, die durch Vernetzungsreaktionen Risse schließen^[20]. Dieses Prinzip wird genutzt, um Oberflächen durch Funktionalisierung des Lacks oder durch galvanische Beschichtung vor Korrosion zu schützen.

Der Begriff Korrosion leitet sich vom lateinischen Wort „corrodere“ ab, was „zerfressen“ oder „zersetzten“ bedeutet. Im Allgemeinen wird unter Korrosion eine Veränderung des Werkstoffes (Metall, Halbmetall, Legierung, Glas, Kunststoff und vieles mehr) aufgrund der Reaktion mit seiner Umgebung verstanden. Im engeren Sinne ist die Korrosion eine schädliche Umwandlung eines Metalls durch chemische oder elektrochemische Prozesse^[21]. Die Veränderungen an Metalloberflächen werden hauptsächlich durch Kontakt mit Wasser oder Luftfeuchtigkeit verursacht. Der korrodierende Stoff wird zusammen mit dem Korrosionsmittel als Korrosionssystem bezeichnet. Bei der Korrosion von Metallen entstehen Metalloxide. Die bekanntesten Korrosionsprodukte sind Rost (Eisenoxid) oder Weißrost (Zinkoxid mit Zinkhydroxid).

Die Metallkorrosion lässt sich in gleichmäßige und ungleichmäßige Korrosion unterscheiden. Bei der gleichmäßigen Korrosion wird das Metall parallel zu Oberfläche abgetragen, bei der ungleichmäßigen Korrosion dagegen verbreitet sich der Prozess in verschiedenen Bereichen, wobei Lochkorrosion oder Spaltkorrosion entstehen^[21, 22]. Ob eine Tendenz zur Korrosion besteht, kann über die Kinetik der beteiligten Prozesse untersucht werden^[23].

Korrosionsschutz spielt in den unterschiedlichsten Bereichen eine sehr wichtige Rolle, wie z.B. in der Schifffahrt, der chemischen Industrie oder im Offshore-Bereich. Er ist überall dort von Bedeutung, wo Metalle chemischen Einflüssen oder Witterung ausgesetzt sind. Metalloberflächen, die extremen Umweltbedingungen ausgesetzt sind, korrodieren oftmals sehr schnell. Sie werden durch Wind, hohe Luftfeuchtigkeit, sauren Regen, salzhaltiges Wasser, Biofilme oder Sandkörner stark beansprucht. Um die Oberflächen vor der Korrosion schützen zu können, muss in erster Linie die Geschwindigkeit des Korrosionsprozesses verringert werden.

Geeigneter Korrosionsschutz muss immer in Hinblick auf die verwendeten Materialien gewählt werden. Grundsätzlich wird zwischen aktivem und passivem Korrosionsschutz

unterschieden. Zu dem aktiven Korrosionsschutz gehören alle Maßnahmen, die den inhärenten Schutz von Werkstoffen bieten^[21]. Darunter wird die korrosionsschutzgerechte Gestaltung, Wahl geeigneter Werkstoffe, Aufbereitung der eingesetzten Stoffe, elektrochemischer Korrosionsschutz sowie Inhibierung verstanden. Zum passiven Korrosionsschutz gehören Maßnahmen, die die Oberflächen vor korrosiven Angriffen oder dem Einfluss der Umgebung schützen. Dazu zählen metallische oder metallisch-anorganische Überzüge (Galvanik) oder organische Beschichtungen^[21]. Diese Beschichtungen können aus unterschiedlichen Stoffen, die in mehreren Lagen aufgebracht werden, bestehen oder sogar mehrere Korrosionsschutzarten miteinander kombinieren und so ein Korrosionsschutzsystem bilden. Offshore-Windenergieanlagen (OWEA) beispielsweise werden zukünftig immer wichtiger für die Stromversorgung. Diese Anlagen sind jedoch durch ihren besonderen Standort verschiedenen mechanischen, korrosiven und biologischen Belastungen ausgesetzt. Der Korrosionsschutz der OWEA ist somit aufgrund der exponierten Position und entlegenen Lage problematischer als der der an Land errichteten Anlagen^[24]. Zum Schutz der Anlagen verwendete Korrosionsinhibitoren müssen so eingearbeitet sein, dass auch bei mechanischer Beschädigung des Stahls über einen gewissen Zeitraum, eine Schutzwirkung besteht. Kostenintensive Wartungsintervalle können so verlängert und Reparaturkosten vermindert werden.

Die Galvanotechnik wird ebenfalls genutzt, um Eigenschaften von Oberflächen zu verändern und diese vor Korrosion zu schützen oder zu verschönern. Unter Galvanotechnik wird die elektrochemische Abscheidung von Metallüberzügen auf Materialien bzw. Gegenständen verstanden. Sie lässt sich zurückführen auf den Italiener *Galvani*, der 1780 den Galvanismus entdeckte^[25]. Diese historische Bezeichnung ist auf die Erforschung von Muskelkontraktionen durch elektrischen Strom zurückzuführen. In der Galvanotechnik wird Strom durch ein elektrolytisches Bad geschickt. An der Anode befindet sich das Metall, mit dem die Beschichtung erfolgen soll. Durch den Strom wird das Metall in Metallionen und Elektronen zerlegt. Die Metallionen wandern zur Kathode, wo sich das zu beschichtende Metall befindet.

Um selbstheilende Materialien nutzen zu können, muss gewährleistet sein, dass die Heilung nach der Beschädigung in Gang gesetzt wird. Also müssen die aktiven Komponenten so lange vor äußeren Einflüssen geschützt werden, bis es zur Verletzung kommt. Dies kann dadurch erreicht werden, dass die aktiven Komponenten in Nanokapseln eingeschlossen und diese dann in die Oberfläche implementiert werden.

1.2 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit werden Nanokapseln für technische Anwendungen erforscht. Diese eignen sich beispielsweise als nützlicher Speicher für oberflächenschützende Mittel im Bereich selbstschmierender Oberflächen oder als aktiver Korrosionsschutz. Diese Methodik stellt eine besondere Form der Oberflächenfunktionalisierung dar.

Oberflächen werden durch die Integration von PACA-Nanokapseln funktionalisiert. Zum einen erfolgt die Integration der funktionellen Nanokapseln in galvanisch aufgebraute metallische Oberflächen. Hier erfolgt eine Funktionalisierung durch Selbstschmierung sowie Selbstheilung. Zum anderen werden Korrosionsinhibitoren in PACA-Nanokapseln eingekapselt. Dieses Thema wird im Rahmen eines EU-weiten CORNET-Projektes mit dem Titel „SelfRepCoat“ bearbeitet. Die Art der Verkapselung und die einzukapselnde Menge an Wirkstoff werden dahingehend optimiert, eine möglichst hohe Korrosionsschutzwirkung zu erzielen. Die Wirksamkeit der Oberflächenfunktionalisierung durch den Korrosionsschutz wird bei den externen Kooperationspartnern des EU-CORNET-Projektes durch Salzsprühtests und elektrochemische Impedanz-Spektroskopie überprüft.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Diffusion und Teilchenbewegung

2.1.1 Diffusion

Die Diffusion ist auf eine thermische Eigenbewegung von Teilchen in einem Medium zurückzuführen^[23]. Sie ist abhängig von der Teilchenform, den Wechselwirkungskräften der Teilchen untereinander und der Temperatur^[26]. Der Diffusionskoeffizient D ist die charakteristische Kenngröße der Diffusion.

In Flüssigkeiten wird zwischen Transport- und Selbstdiffusion unterschieden. Die Transportdiffusion wird durch lokale Konzentrationsunterschiede verursacht. Der Teilchenfluss ist proportional zum Konzentrationsgradienten und wird durch das erste Ficksche Gesetz (Gl. 1) beschrieben.

$$\frac{dN}{dt} = -Dq \frac{da}{dx} \quad (1)$$

oder mit $a = c$ und $N = n$

$$\frac{dn}{dt} = -Dq \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

Mit der pro Zeiteinheit diffundierten Anzahl der Moleküle dN/dt , dem Aktivitätsgradienten da/dx bzw. dem Konzentrationsgradienten dc/dx , der Fläche q und dem Diffusionskoeffizienten D .

Selbstdiffusion findet in einer homogenen Umgebung statt, in der kein Konzentrationsgradient vorliegt. Atome und Ionen wandern aufgrund von Druckfluktuationen innerhalb dieser Phase. Die zufälligen Bewegungen werden als „Brownsche Teilchenbewegung“ bezeichnet.

2.1.2 Brownsche Teilchenbewegung

1828 beobachtet *Brown* eine typische kolloidchemische Eigenschaft von Dispersionen, die nach ihm benannte Brownsche Teilchenbewegung als unregelmäßige Bewegung von Pollen in Wasser ^[26, 27]. Erklären kann er dieses Phänomen jedoch noch nicht. Diese Bewegung wird ebenfalls bei Emulsionen und Dispersionen beobachtet. Aus mikroskopischen Beobachtungen folgert *Exner* um 1900, dass „kolloide Teilchen als selbstständige Einheiten“ zu betrachten sind. Damit begründet er die kinetische Theorie der Kolloide ^[26, 28]. Die Brownsche Teilchenbewegung ist eine Wärmebewegung, die die Diffusion von Ionen, Molekülen und Kolloiden verursacht. Wenn die kinetische Energie der kontinuierlichen Phase gleich der Translationsbewegung der dispergierten Teilchen ist, gilt folgende Beziehung:

$$\frac{1}{2} m \overline{u^2} = \frac{3}{2} kT \quad (3)$$

Mit der Partikelmasse m , dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat $\overline{u^2}$, der Geschwindigkeitskonstanten k und der Temperatur T .

Exner hat mikroskopisch die Abhängigkeit der Molekularbewegung von der Temperatur untersucht. Dazu hat er versucht, die Größe und die Geschwindigkeit der Partikel zu messen und deren zurückgelegten Weg mittels eines Abbeschen Zeichenapparates ^[29] nachzuzeichnen ^[28]. Aus diesen Beobachtungen hat er $\overline{u^2}$ ermittelt ^[26].

Cantoni hat 1867 die Abhängigkeit der Bewegung von der Viskosität erkannt ^[30]. Die Theorie dazu wird 1905 durch *Einstein* ^[31] und unabhängig von ihm 1906 durch *von Smoluchowski* ^[32] aufgestellt.

Die Einstein-Gleichung ^[26] beschreibt den Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient und Reibungskoeffizient:

$$D = \frac{kT}{W_R} = \frac{RT}{N_A W_R} \quad (4)$$

Mit dem Diffusionskoeffizienten D , dem Reibungskoeffizienten W_R , der Geschwindigkeitskonstanten k , der Temperatur T , der Avogadrozahl N_A und der idealen Gaskonstanten R .

Unter der Verwendung der Stokes-Gleichung ^[26] (Gl. 5),

$$W_R = 6\pi\eta r \quad (5)$$

und der Annahme, dass die Kolloidpartikel kugelförmig sind, folgt:

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r} \quad (6)$$

Mit dem Viskositätskoeffizienten des Dispersionsmittels η und dem Teilchenradius r .

Die Gleichung (6) wird als Stokes-Einstein Gleichung ^[26] bezeichnet und beschreibt, dass der Diffusionskoeffizient des Kolloids proportional zur Temperatur und umgekehrt proportional zum Viskositätskoeffizienten des Dispersionsmittels und dem Teilchenradius ist.

2.2 Kolloidale Systeme, Emulsionen

1961 verwandte *Graham* zum ersten Mal den Begriff „Kolloide“ (von griech. „kollan“ = leimen) für Stoffe, die in Lösungen unsichtbar sind, aber bei der Dialyse nicht durch poröse Membranen diffundieren ^[33, 34].

Die Verteilung eines Stoffes in einer kontinuierlichen Phase ist kolloidal, „wenn mindestens eine Dimension der dispergierten Phase $\leq 1 \mu\text{m}$ ist“ ^[34]. Es gibt drei Typen kolloidaler Systeme: die zweiphasigen Dispersionen, die Assoziationskolloide und die makromolekularen Lösungen. Letztere sind einphasig, während sich die Assoziationskolloide sowohl mit einphasigen als auch mit zweiphasigen Modellen beschreiben lassen. Zu den wichtigsten zweiphasigen Systemen zählen Dispersionen, Emulsionen und Schäume. Schäume sind Dispersionen von Gasblasen in Flüssigkeiten, in Dispersionen wird die dispergierte Phase durch partikuläre Kolloide dargestellt ^[34].

Emulsionen sind disperse Systeme, die in Öl-in-Wasser- (O/W-) und in Wasser-in-Öl- (W/O-) Emulsionen unterschieden werden. Übergänge von O/W- in W/O-Emulsionen und umgekehrt sind möglich und werden Phaseninversion genannt. Sie werden durch Temperaturänderungen, Veränderung des Volumenanteils der inneren Phase oder ähnlichem verursacht ^[35–37]. Während dieses Übergangs werden die Emulsionen bikontinuierlich, da die eine Phase ein kontinuierliches Netzwerk in der anderen kontinuierlichen Phase bildet (Tröpfchenmodell nach *Robbins* und *Bock*, 1988) ^[34].

Die physikalischen Eigenschaften der Emulsionen sind vom Phasenvolumenverhältnis, von der Teilchengröße und deren Verteilung abhängig. Die Trübung der Emulsion wird durch eine breite Teilchengrößenverteilung sowie einen größeren mittleren Teilchendurchmesser bestimmt ^[34].

Emulsionen werden mit der Zeit instabil, da die dispergierten Tröpfchen agglomerieren. Dieser Prozess wird als Flockung bezeichnet. Ist die dispergierte Phase leichter, rahmen die Tröpfchen auf. Bei einer dichteren dispergierten Phase sedimentieren sie. Von einer gebrochenen Emulsion wird gesprochen, wenn sich durch Koaleszenz der Tröpfchen zwei kontinuierliche Phasen gebildet haben.

Um die Stabilität von Emulsionen zu erhöhen, werden Emulgatoren zugesetzt. Diese zeichnen sich durch einen amphiphilen Charakter aus und sollen das Zusammenfließen der Tröpfchen verhindern. Die Emulgatoren sind umso wirksamer, je schneller sie an die Grenzfläche diffundieren. Dort bilden sie eine Art Film, bei dem die hydrophilen Gruppen in die wässrige und die hydrophoben Gruppen in die ölige Phase eintauchen^[34, 38]. Zusätzlich zur Diffusionsgeschwindigkeit spielt die Spreitungsgeschwindigkeit an der Grenzfläche eine wichtige Rolle. Sie beschreibt, wie schnell der Gradient zwischen bedeckter und unbedeckter Fläche ausgeglichen werden kann, wenn sich Tröpfchen in kleinere Tröpfchen aufspalten. Emulgatoren erhöhen ebenfalls die Viskoelastizität, Bewegung wird also erschwert. Dies erhöht gleichzeitig die kinetische Stabilität, wirkt aber wiederum der Bildung kleinerer Tröpfchen entgegen^[34].

2.3 Synthese und Aufbau von Nanokapseln

Die meisten Herstellungsmethoden von Nanokapseln beruhen auf der Grundlage einer Emulsionsbildung. Eine Emulsion ist ein Gemisch aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten. Dabei ist eine Substanz in einer anderen Substanz fein verteilt. Hierbei handelt es sich um ein physikalisch-chemisches Phänomen, das in Mehrkomponenten-Systemen vorkommt^[39]. Das Mehrkomponentensystem dieser Arbeit besteht aus einer organischen Phase, Ethanol und einer wässrigen Phase. Die Emulsion lässt sich mit dem Rotor-Stator, einem Ultraschall-Finger oder über eine spontane Emulgierung, umgangssprachlich „Ouzo-Effekt“^[40, 41] genannt, herstellen. Dazu wird die organische Phase mit dem Ethanol gemischt und beides anschließend zur wässrigen Phase gegeben.

Es gibt zwei unterschiedliche Theorien zu Bildungsmechanismen von Nanokapseln.

2.3.1 Theorie des Bildungsmechanismus nach Al Khouri Fallouh

In ihrer Veröffentlichung stellen *Al Khouri Fallouh* et al.^[42] Nanokapseln mit einem flüssigen inneren Kern vor, wobei die ölige Phase in die wässrige Phase gegeben wird und sich eine Öl-

in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion) bildet. Diese wird durch amphiphile Tensidmoleküle stabilisiert. Die Monomermoleküle, welche ebenfalls amphiphil sind, diffundieren an die Grenzfläche der beiden Phasen und polymerisieren dort, wie in Abb. 1 dargestellt, spontan anionisch ^[42]. Dabei entsteht ein Netz aus Polymerketten. Die Tensidmoleküle verhindern sterisch, die Ladung der Hülle elektrostatisch, die Agglomeration.

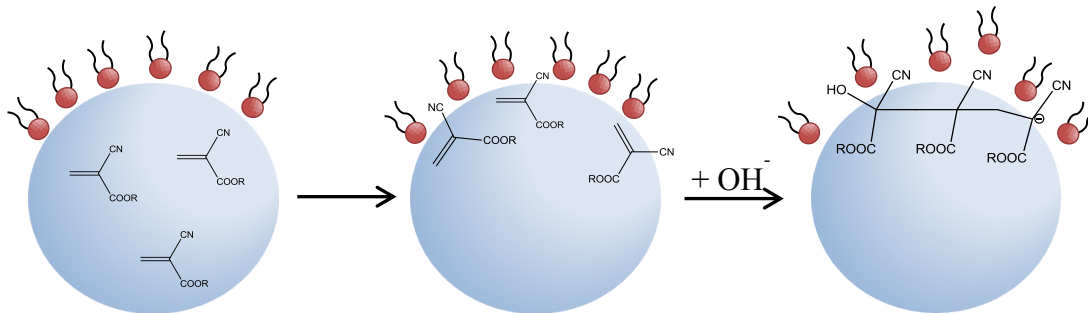


Abb.1: Schematischer Ablauf der Bildung von Kapseln nach Al Khouri Fallouh, nach ^[22].

2.3.2 Theorie des Bildungsmechanismus nach Gallardo

Die Theorie von *Gallardo* besagt, dass eine Strömung innerhalb der organischen Phase entsteht, sobald diese in die wässrige Phase gegeben wurde ^[43]. Die Strömung wird durch das Konzentrationsgefälle der Ethanolmoleküle zwischen organischer und wässriger Phase ausgelöst und läuft somit in Richtung der Grenzfläche der beiden Phasen ab. Mit den Ethanolmolekülen werden auch Monomermoleküle mitgerissen und sammeln sich an der Grenzfläche an (Primärkonvektion). Durch den Konzentrationsanstieg an der Grenzfläche entstehen Turbulenzen (Sekundärkonvektion), die als Marangoni-Effekt ^[44] bezeichnet werden. Durch sie wird der sich bildende Polymerfilm fragmentiert und in der Folge entstehen Nanokapseln und Nanosphären ^[43] (Abb. 2).

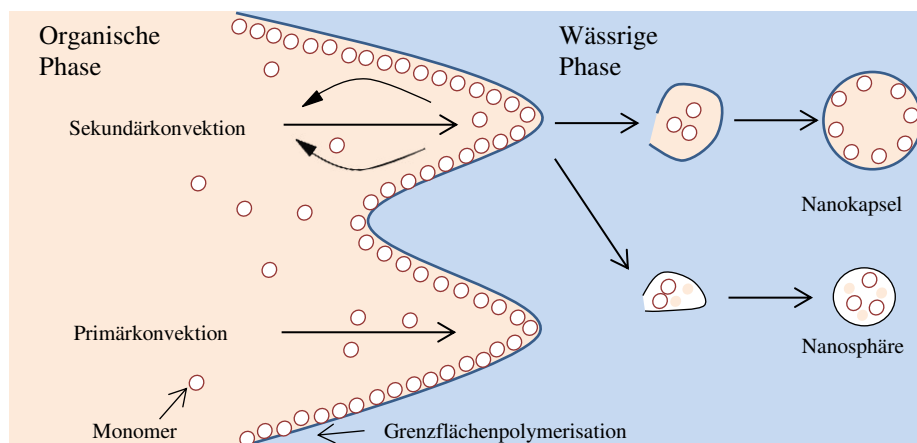


Abb. 2: Schematische Darstellung der Primär- und Sekundärkonvektion während der Diffusion der organischen in die wässrige Phase, nach ^[43].

2.3.3 Bildung von Nanokapseln

Als Reaktionsmechanismus liegt eine anionische Grenzflächenpolymerisation von n-Butylcyanoacrylat an der Grenze zwischen wässriger und organischer Phase vor. Zunächst findet ein nukleophiler Angriff der in der Lösung befindlichen Hydroxidionen an die Doppelbindung des n-Butylcyanoacrylates statt. Die Hydroxidionen stammen aus der Autoprotolyse des Wassers. Dies ist die Kettenstartreaktion der anionischen Polymerisation. Dadurch wird ein Carbanion gebildet.

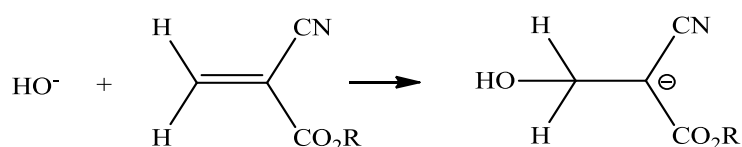


Abb.3: Kettenstart der anionischen Polymerisation.

Anschließend folgt das Kettenwachstum. Dabei greift das gebildete Carbanion an die Doppelbindung des n-Butylcyanoacrylates an. Die Reaktion kann erneut stattfinden, wodurch das Carbanion des Poly-n-butylcyanoacrylates gebildet wird (Abb.4).

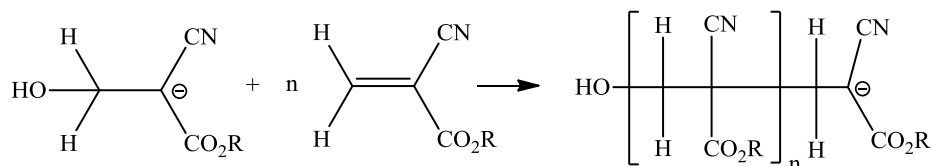


Abb.4: Kettenwachstum.

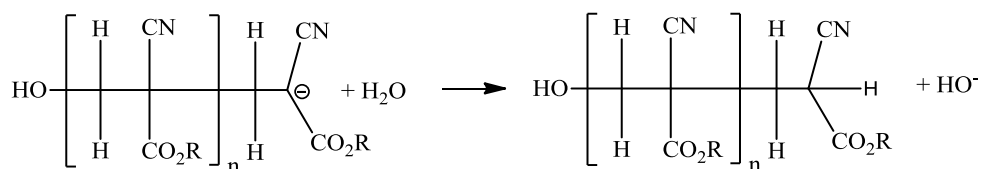


Abb.5: Übertragungsreaktion.

Die Kettenabbruchreaktion findet statt, sobald die Übertragungsreaktion (Abb. 5) erfolgt oder wenn das Carbanion mit den in der Lösung befindlichen Hydroniumionen reagiert und protoniert wird (Abb. 6).

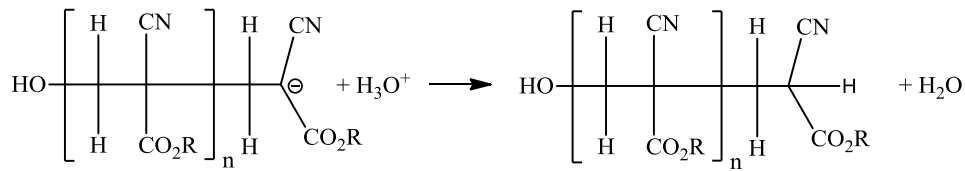


Abb.6: Kettenabbruchreaktion.

2.3.4 Aufbau von Nanokapseln

Eine Nanokapsel besteht aus einem flüssigkeitsgefüllten Kern, dessen Grenzfläche zum umgebenden Medium aus einer Polymerhülle besteht. Die Struktur wird durch eine Tensidschicht stabilisiert. Als Tenside werden in dieser Arbeit Synperonic PE/F68 bzw. Lutrol F68 und Benzalkoniumchlorid verwendet. Alle sind für ölgefüllte Nanokapseln verwendbar. Synperonic PE/F68 und Lutrol F68 sind nichtionische, das Benzalkoniumchlorid ist ein kationisches Tensid. Letzteres beeinflusst die Oberflächenladung der Nanokapsel. In Abb. 7 ist der schematische Aufbau einer Nanokapsel dargestellt.



Abb.7: Schematischer Aufbau einer ölgefüllten PACA-Nanokapsel.

2.3.5 Chitosan

Chitosan (griech. *χιτών* „Unterleid, Hülle, Panzer“) ist ein vom Chitin abgeleitetes Biopolymer. Es wurde 1859 von *Rouget* durch Kochen von Chitin mit Kalilauge ^[45] entdeckt. Chitosan wird technisch aus Chitin von Krabbenschalen durch Deacetylierung mit heißer Natronlauge (Abb. 8) oder durch enzymatische Prozesse gewonnen ^[46]. Beide Verfahren werden technisch genutzt, mengenmäßig steht die alkalische Variante eindeutig im Vordergrund.

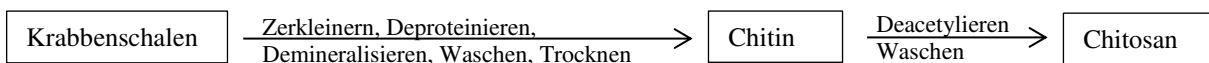


Abb.8: Schematische Darstellung der Gewinnung von Chitosan aus Krabbenschalen.

Chitosan kommt auch natürlich in einigen Pilzen vor. Sie enthalten neben Chitin auch Chitosan in ihrer Zellwand, das direkt gewonnen werden kann.

Die Deacetylierung erfolgt schrittweise, so dass es möglich ist, unterschiedlich stark deacetylierte Qualitäten zu erhalten. Da es keinen definierten Übergang zwischen Chitosan und Chitin gibt, wird dann von Chitosan gesprochen, wenn der Deacetylierungsgrad > 40 – 50 % beträgt und die Verbindung in wässrigen Lösungen geeigneter Säuren löslich ist ^[47].

Bei der Herstellung von Chitosan aus Chitin entsteht ein Polymer mit vielen freien Amino- gruppen, die in Wasser zu einem positiv geladenen Molekül führen.

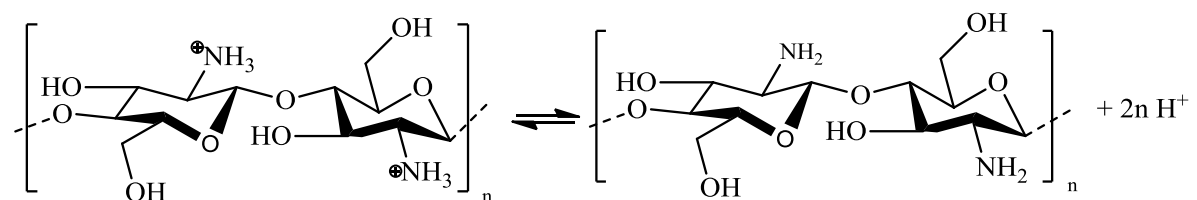


Abb.9: Strukturausschnitt und pH-abhängiges Gleichgewicht des Chitosanmoleküls, nach ^[48].

In Abbildung 9 wird die Struktur und das pH-abhängige Gleichgewicht des Chitosanmoleküls dargestellt ^[48, 49].

Bei einem niedrigen pH-Wert werden die im Chitosan enthaltenen Amine protoniert und es entsteht ein kationischer Polyelektrolyt. Dieser kann zur Herstellung von Layer-by-Layer-Kapseln ^[7] verwendet werden. Bei einem hohen pH-Wert werden die Amine deprotoniert und das Chitosan wandelt sich von einem löslichen kationischen Polymer in ein unlösliches Polymer ^[48]. Die Größe und die Steifheit des Moleküls variieren ebenfalls mit dem pH-Wert, der Salzkonzentration und der Zusammensetzung. Bei niedrigem pH-Wert (< 3,5) nehmen die Abstoßungskäfte innerhalb des Moleküls zu und das Molekül wird zunehmend steifer ^[48, 50].

Bei einem pH-Wert von 4 – 6 ist die Torsion des Moleküls annähernd konstant und ein weiter zunehmender pH-Wert führt zur Aggregation^[48, 51].

Für die galvanische Anwendung werden die PACA-Nanokapseln mit Chitosan ummantelt. Dies führt zu einer Veränderung der Ladung der Nanokapsel. Der Aufbau der Nanokapseln ist schematisch in Abbildung 10 dargestellt.

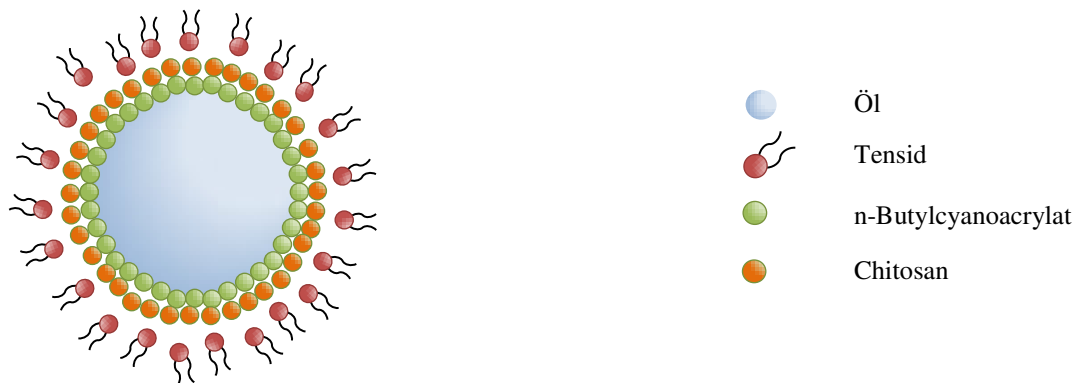


Abb. 10: Schematischer Aufbau einer ölgefüllten PACA-Nanokapsel mit Chitosan.

2.4 Galvanik

2.4.1 Grundlagen der Galvanotechnik

2.4.1.1 Allgemeines

Die Galvanotechnik wird hauptsächlich angewendet, um Oberflächen vor Korrosion zu schützen und Werkstoffeigenschaften zu verändern.

Galvanische Metallüberzüge dienen dem Schutz der Metalloberfläche vor Erosion und Korrosion. Das Metall bekommt durch die aufgetragene Schicht die Oberflächeneigenschaften des Überzugmetalls. Zusätzlich wirken die Überzüge dekorativ. Um bei einem Werkstoff die gewünschten Eigenschaften zu erzielen, können verschiedene Techniken angewendet werden. Gängige Methoden sind beispielsweise die Hartverchromung oder der galvanische Silberüberzug. Die Hartverchromung wird eingesetzt, um den Verschleiß bei aufeinander reibenden Flächen herabzusetzen. Die galvanischen Silberüberzüge werden in Reflektoren und bei Besteck verwendet. Dort wird ebenfalls die bakterizide Wirkung geschätzt. Ein weiteres Einsatzgebiet der Galvanotechnik ist die Galvanoplastik. Mit dieser Methode werden Gegenstände abgeformt.

Die Abscheidung der Metalle bei der Galvanik erfolgt zumeist aus wässrigen Lösungen. Organische Elektrolyte oder Salzschnmelzen werden in der Praxis nicht verwendet, da die technischen Systeme umgestellt werden müssen oder die hergestellten Überzüge keine geschlossene Oberfläche bilden. Die Verwendung der wässrigen Lösungen hat zur Folge, dass diverse wichtige Metalle mit einem Abscheidungspotential geringer als das des Wasserstoffs nicht abzuscheiden sind. Um aus diesen Metallen Überzüge herstellen zu können, werden andere Verfahren angewendet.

Mit der Galvanotechnik lässt sich eine Vielfalt von metallischen Überzügen herstellen. Durch die Wahl der Bedingungen des Verfahrens lässt sich die Eigenschaft des Metallüberzugs verändern. Vorteil dieser Methode ist die Abscheidung eines reinen Metalls oder wie in dieser Arbeit gezeigt, die Abscheidung eines Partikel-Metall-Komposits (Abb. 11). In dieser Arbeit wird die Nickel-Galvanik vorgestellt.

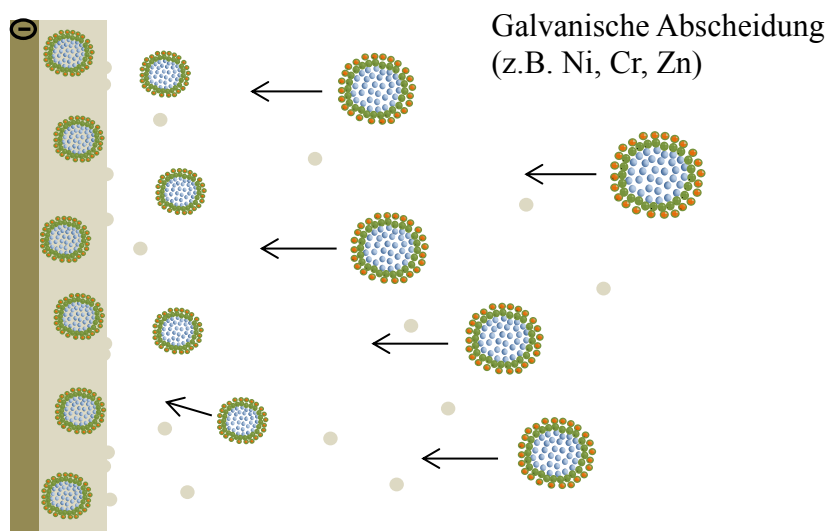


Abb.11: Galvanische Abscheidung eines Partikel-Metall-Komposits.

2.4.1.2 Verwendung von Nickel in der Galvanik

Nickel gehört zur Gruppe der Eisenmetalle. Es kommt natürlich als sulfidisches Erz und in Form von Arseniden wie NiAs und NiAs_3 vor. Die Gewinnung erfolgt sowohl über das Hüttenverfahren als auch das Mond-Langer-Verfahren. Es ist ein zähes, dehnbares, ferromagnetisches Metall von silbrig-weißer Farbe ^[52]. Nickel wird hauptsächlich zur Produktion von Edelstählen und Kupfer-Nickel-Legierungen verwendet ^[53]. Es ist äußerst korrosionsbeständig und widersteht Seewasser und Alkalien. Nickel ist in verdünnter Salpetersäure leicht löslich, in konzentrierter Salpetersäure wird es passiviert. Verdünnte

nichtoxidierende Säuren und feuchte Luft greifen es nur langsam an. Da es so korrosionsbeständig ist, werden Gebrauchsgegenstände aus Messing und Stahl galvanisch vernickelt. Auf Stahl abgeschiedenes Nickel dient weiterhin als Untergrund für Chromschichten, die ohne Nickel nicht gut haften würden. Die Anwendungen der Vernickelung können in drei Bereiche eingeteilt werden ^[54]:

- 1) Überzüge für dekorative Zwecke, bei denen Gegenstände glänzen und nicht anlaufen sollen.
- 2) Überzüge für technische Anwendungen, in welchen Korrosionsbeständigkeit oder andere physikalische Eigenschaften eine wichtige Rolle spielen.
- 3) Überzüge für technische Anwendungen, die nicht in den Bereich der Oberflächenveredlung fallen, wie abgenutzte oder nach Maß gearbeitete Teile.

2.4.1.3 Historische Entwicklung der Nickelgalvanik

Wichtige Meilensteine in der Entwicklung ^[54] der Nickelgalvanik lassen sich wie folgt darstellen:

1751 gelang es *Cronstedt* ^[55], Nickel darzustellen. Die erste Nickelabscheidung wurde 1837 in einer Arbeit von *Bird* ^[56] beschrieben. Für das Verfahren der Vernickelung erhielt *Shore* ^[57] 1840 ein Patent. 1842 erfolgte durch *Boettger* ^[58] die erste erfolgreiche Nickelabscheidung. Niederschläge wurden aus einer tief blauen Lösung von Nickel- und Ammoniumsulfat abgeschieden. *Adams* erhielt 1866 zwei Patente ^[59, 60] für das erste technisch anwendbare Vernickelungsverfahren. In diesen Patenten wurden u.a. die Herstellung von Nickelsulfat und dessen Umwandlung in ein Doppelsalz, Einflüsse anderer Chemikalien und die Reinheit der verwendeten Salze für den Elektrolyten beschrieben. Ein paar Jahre später ließ er sich einen Elektrolyten ohne Doppelsalz ^[61] schützen. 1878 wurde die Borsäure durch *Weston* ^[62] eingeführt. Um die Anodenlöslichkeit zu verbessern, wurden 1906 von *Bancroft* ^[63] Chloride eingesetzt. In dieser Zeit wurden viele Elektrolyte entwickelt ^[64], bis zur Veröffentlichung des Elektrolyten von *Watts* ^[65].

Die von *Watts* vorgeschlagene Zusammensetzung:

| | | |
|---------------|--|---------|
| Nickelsulfat | $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | 240 g/l |
| Nickelchlorid | $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | 20 g/l |
| Borsäure | H_3BO_3 | 20 g/l |

wird noch heute verwendet, allerdings mit erhöhten Konzentrationen aller Komponenten, um höhere Stromdichten und somit bessere Stromausbeuten und glattere Niederschläge zu erhalten.

Ab 1920 wurde die pH-Wertüberwachung des Elektrolyten wichtig ^[66–68]. Nickelelektrolyte mit niedrigem pH-Wert wurden erstmals 1930 von *Philips* ^[69] verwendet. Später wurde die Glanzvernickelung entwickelt, durch welche auf die Politur von Materialien ganz oder teilweise verzichtet werden konnte. Dann wurden Doppel- und Dreifach-Nickelüberzüge entwickelt und Mehrfachüberzüge aus zwei Nickelschichten, zwischen denen sich ein Metallniederschlag befindet. Dazu kamen dann Dispersionsüberzüge mit Einlagerungen von oxidischen Partikeln.

2.4.1.4 Nickelelektrolyte

Neben dem Watts'schen Nickelbad, welches auch in chloridärmeren Versionen verwendet wird, kommen auch das Nickelsulfamatbad und das Nickelfluoroboratbad zum Einsatz. Diese werden allerdings nur in speziellen Bereichen, wie der Galvanoplastik, eingesetzt. Alkalische Elektrolyte sind im Bereich der Nickelelektrolyte bedeutungslos. Das Sulfatbad ist von allen Elektrolyten das kostengünstigste. Elektrolyte mit besonderen Eigenschaften werden daher nur für spezielle Anwendungen verwendet ^[70].

An Elektrolyte werden drei Anforderungen gestellt: eine gute Streu- und Deckfähigkeit sowie Einebnung. Unter Streufähigkeit wird die Eigenschaft verstanden, die gleichmäßige Metallabscheidung unabhängig vom Anodenabstand zu gewährleisten. Die Deckfähigkeit lässt auch eine Abscheidung z.B. in Bohrlöchern zu. Durch die Einebnung wird die Rauigkeit des Werkstoffs vermindert ^[71].

Im Folgenden werden die wichtigsten Bäder beschrieben.

Das Watts'sche Nickelbad

Das Watts'sche Nickelbad ist ein Nickelsulfatbad. Es enthält einen geringen Anteil an Nickelchlorid. Untersuchungen haben ergeben, dass dieses die Leitfähigkeit erhöht und sich somit positiv auf den Anteil an Nickelionen an der Kathode auswirkt ^[72].

Bei pH-Werten von 3 - 4 und Temperaturen von 40 – 70 °C können mit dem Watts'schen Nickelbad Stromdichten von 3 – 15 A/dm² verwendet werden. Höhere Ströme werden durch organische Zusätze erreicht. Außerdem wird durch Verwendung von anorganischen Zusätzen ein glänzender oder nichtglänzender Niederschlag abgeschieden ^[70].

Die Vorteile des Nickelsulfatbads sind offensichtlich:

- Es ist einfach in der Handhabung und Überwachung
- Nickelsulfat ist sehr rein und kostengünstig in der Anschaffung
- Das abgeschiedene Metall besitzt eine sehr geringe innere Spannung
- Durch Zusatz von Nickelsulfamat kann die Leistungsfähigkeit um bis zu 35 % erhöht werden

Das Nickelsulfamatbad

Das Nickelsulfamatbad wurde 1938 von *Cambi* und *Piontelli* ^[73, 74] beschrieben. Es besteht aus dem Nickelsalz der Amidoschwefelsäure $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$. Mit diesem Bad können Stromdichten bis 50 A/dm^2 verwendet werden, üblicherweise werden $5 - 20 \text{ A/dm}^2$ angelegt. Der pH-Wert kann mit Amidosulfonsäure, Nickeloxid oder Nickelcarbonat auf 3 - 4 eingestellt werden. Die Temperatur des Bads beträgt $30 - 50^\circ\text{C}$. Bei höheren Temperaturen kann das Bad nicht genutzt werden, da sich das Nickelsulfamat dann zersetzt.

Der Vorteil des Sulfamatbads liegt darin, dass Chlorid in geringen Mengen oder gar nicht eingesetzt wird. Der Niederschlag erhält dadurch bessere mechanische Eigenschaften. Nachteilig wirkt sich die hohe Empfindlichkeit des Bades gegenüber Verunreinigungen aus ^[70].

Das Nickelfluoroboratbad

Dieses Bad wurde 1908 zum ersten Mal von *Kern* ^[75] verwendet. Der Elektrolyt besteht zum größten Teil aus Nickelfluoroborat $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, der mit Borflusssäure auf einen pH-Wert von 2 - 3,5 eingestellt wurde. Durch den erhöhten Metallgehalt kann die Stromdichte um ca. 50 % gesteigert werden.

Die Eigenschaften dieses Elektrolytbads können mit denen des Watts'schen Bades verglichen werden. Nachteilig wirkt sich einzig der hohe Chemikalienpreis aus ^[70].

Weitere Varianten

Nickel wird zum überwiegenden Teil aus sauren Elektrolyten abgeschieden. Es werden jedoch auch alkalische, komplexe Elektrolyte eingesetzt. Auf diese wird in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht eingegangen ^[70].

2.4.1.5 Eigenschaften des Nickel-Überzugs

Mechanische Eigenschaften

Ein elektrolytisch abgeschiedener Nickelüberzug aus einem gereinigten Watts-Elektrolyten wird als „reinst“ angesehen. Dieser Überzug besitzt Säulenstruktur. Mit zunehmender Schichtdicke wird die Körnung gröber. Veränderungen des pH-Wertes, der Elektrolyttemperatur und des Chloridgehaltes im Elektrolyten wirken sich auf die Korngröße aus. Die Lebensdauer eines Nickelüberzugs ist direkt proportional zu seiner Dicke ^[76, 77].

Weiterhin verändert sich die Festigkeit des überzogenen Werkstoffs in Abhängigkeit von der inneren Spannung des abgeschiedenen Metalls und dessen „eigentümlicher Dauerfestigkeit im Verhältnis zu der des Grundmetalls“ ^[54, 78]. Abbildung 12 zeigt einen Vergleich der Oberflächen des Nickelniederschlags einer selbst hergestellten Nickeloberfläche b) mit einer in der Literatur veröffentlichten a).

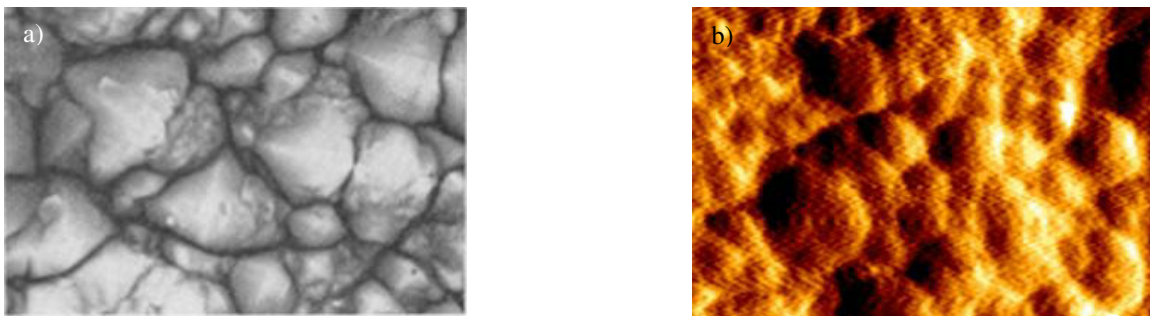


Abb.12: Vergleich der Oberflächen des Nickelniederschlags.

- a) Oberfläche eines 35 µm dicken Niederschlages aus einem Watts-Nickelelektrolyten. Mit Germanium bedampfter Abdruck. Werkphoto: (The International Nickel Company, Inc.) 1000:1 ^[54].
- b) AFM-Aufnahme (Kap. 2.6.3) eines 6 µm dicken Niederschlages aus einem Watts-Nickelelektrolyten (eigene Herstellung).

Mechanische Eigenschaften des Überzugs sind demnach ebenfalls von der Struktur des Gefüges abhängig. Das Gefüge hat Einfluss auf Härte, Zugfestigkeit und Dehnbarkeit. Während die Zugfestigkeit mit steigender Härte des Niederschlages zunimmt, nimmt die Dehnbarkeit ab (Abb. 13). Diese Änderungen werden durch Fremdstoffe bewirkt, die sich mit dem Nickel abscheiden.

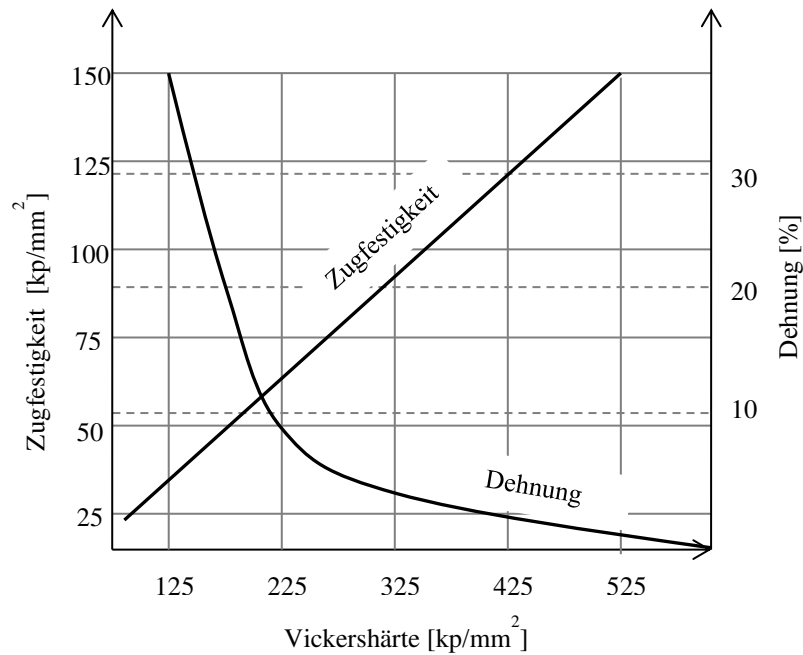


Abb. 13: Abhängigkeit der Zugfestigkeit und Dehnung von der Härte von Nickelüberzügen
(nach Angaben aus dem Forschungsbericht der American Electroplaters' Society, nach ^[54]).

Die Vickershärte wird nach DIN EN ISO 6507-1 bestimmt. Dabei wird eine gleichseitige Diamantpyramide mit einer festgelegten Prüfkraft in einen Werkstoff gedrückt. Aus dem entstehenden Abdruck wird die Eindruckoberfläche errechnet. Das Verhältnis von Prüfkraft zur Eindruckoberfläche multipliziert mit dem Faktor 0,1891 ergibt die Vickershärte ^[79].

Eigenspannung

Das mechanische Verhalten galvanisierter Materialien wird nicht nur äußerlich beeinflusst, sondern unterliegt auch inneren Kräften. Diese entstehen durch eine örtliche Störung des Kristallaufbaus. Elastisch verformbare Kristalle können wegen einer ungleichmäßigen Verformung beim Entlasten nicht mehr in ihren spannungsfreien Zustand zurückkehren. Die inneren Gegenkräfte, die in benachbarten Regionen herrschen, heben diese Auswirkung durch elastische Verformung ihrerseits auf. Somit treten innere Spannungen, die Eigenspannungen, zunächst nach außen nicht auf. Die inneren Kräfte können durch die Größe der beeinflussten Bereiche und ihr Vorzeichen unterschieden werden.

Ein positives Vorzeichen gibt die Zugspannung, ein negatives die Druckspannung an ^[80] (Abb. 14).

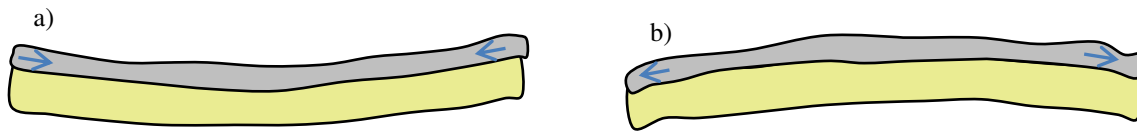


Abb. 14: a) Zug - und b) Druckeigenspannung (schematisch) auf die Verformung eines dünnen Blechs, nach ^[80].

Je nach Dimension werden die Eigenspannungen in drei Arten unterteilt:

- Die Eigenspannung erster Art wirkt homogen über viele Körner hinweg (makroskopischer Bereich) in mindestens zwei Dimensionen. Da sie die Eigenschaften der Werkstoffe beeinflussen kann, wird ihr eine hohe Bedeutung beigemessen (Abb. 15).
- Eine Eigenspannung zweiter Art wirkt nur über wenige Körner (Abb. 16).
- Die Eigenspannung dritter Art reicht über einige Atomabstände und ist Ausdruck einzelner Gitterstörungen.

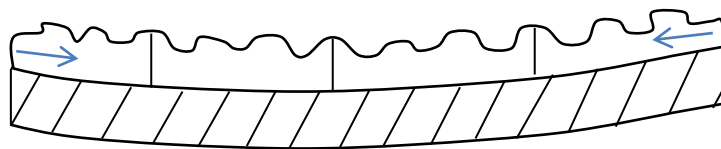


Abb. 15: Vereinfachte Darstellung der Eigenspannung erster Art nach *Kushner* ^[80, 81].

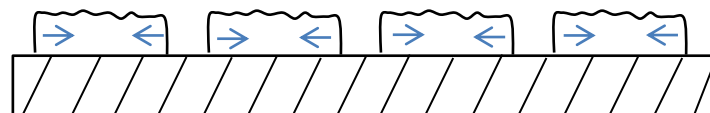


Abb. 16: Vereinfachte Darstellung der Eigenspannung zweiter Art nach *Kushner* ^[80, 81].

Fischer^[82] hat die Eigenspannungen noch weiter klassifiziert. Er hat sie in arteigene und artfremde Eigenspannungen unterteilt:

- Eigenspannungen sind arteigen, wenn sie unabhängig vom Grundwerkstoff sind. Sie bleiben erhalten, wenn die Schicht von der Unterlage abgelöst wird.
- Artfremde Spannungen resultieren aus der Kombination von Grundwerkstoff und galvanischem Überzug und den sich daraus ergebenden Wechselwirkungen.

Arteigene innere Spannungen beeinflussen die Festigkeitseigenschaften der galvanischen Schicht. Durch sie werden ebenfalls Eigenschaften wie Duktilität, elektrische Leitfähigkeit und Härte beeinflusst.

Sie hängen selbst nicht nur von der Elektrolytzusammensetzung ab, sondern auch von der Stromdichte, der Temperatur und von zugegebenen Inhibitoren.

Bei Nickelniederschlägen wurden Zugeigenspannungen bis zu 50 kp/mm^2 gemessen. Die Eigenspannungen einer Nickelschicht sind am geringsten, wenn diese aus einem Watts-Elektrolyten bei 55°C abgeschieden wird^[82].



Abb. 17: Arteigene Zugeigenspannung des Nickelüberzugs: die Nickelschicht rollt sich nach dem Ablösen auf.

2.4.2 Zeta-Potential

Als Zeta-Potential wird die Potentialdifferenz zwischen dem Lösungsinnern und der äußeren Helmholtz-Fläche bezeichnet. Existiert an einer Elektrode eine elektrolytische Doppelschicht, so werden die in der Lösung befindlichen Überschussionen sich so nah wie möglich an die Elektrodenoberfläche annähern. Daraus resultiert die Ausrichtung der Raumladungen in zwei parallelen Schichten (starre elektrolytische Doppelschicht). Der Schichtabstand entspricht dem halben Durchmesser $a/2$ der solvatisierten Überschussionen. Dies ist das einfachste Modell einer elektrolytischen Doppelschicht. Nach *Helmholtz* wird es als „starre Doppelschicht“ bezeichnet. Die äußere Helmholtz-Fläche bezeichnet dabei eine Ebene, die durch die Ladungsschwerpunkte der lösungsseitigen Raumladung verläuft^[83].

Die Poissonsche Gleichung (7) beschreibt den Zusammenhang zwischen Potential und Raumladungsdichte:

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} \varphi = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon} \quad (7)$$

Mit einer Koordinate x , die sich senkrecht zur Elektrodenoberfläche befindet, gilt:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon} \quad (8)$$

Mit dem Potential φ , der Permittivität ε (dielektrische Leitfähigkeit, gibt die Durchlässigkeit eines Materials für elektrische Felder an), und der Ladungsdichte ρ ^[83]

Wird vorausgesetzt, dass die Ladung der Überschussionen, die sich in der äußeren Helmholtz-Fläche befinden, punktförmig ist, besteht zwischen der Fläche und der Elektrode ein ladungsfreier Raum.

Somit ist $\rho = 0$ und die Integration der Gleichung führt zu

$$\frac{d\varphi}{dx} = \text{const} \quad (9)$$

Damit ist der Potentialübergang zwischen Elektrode und äußerer Helmholtz-Fläche linear ^[83] (Abb. 18).

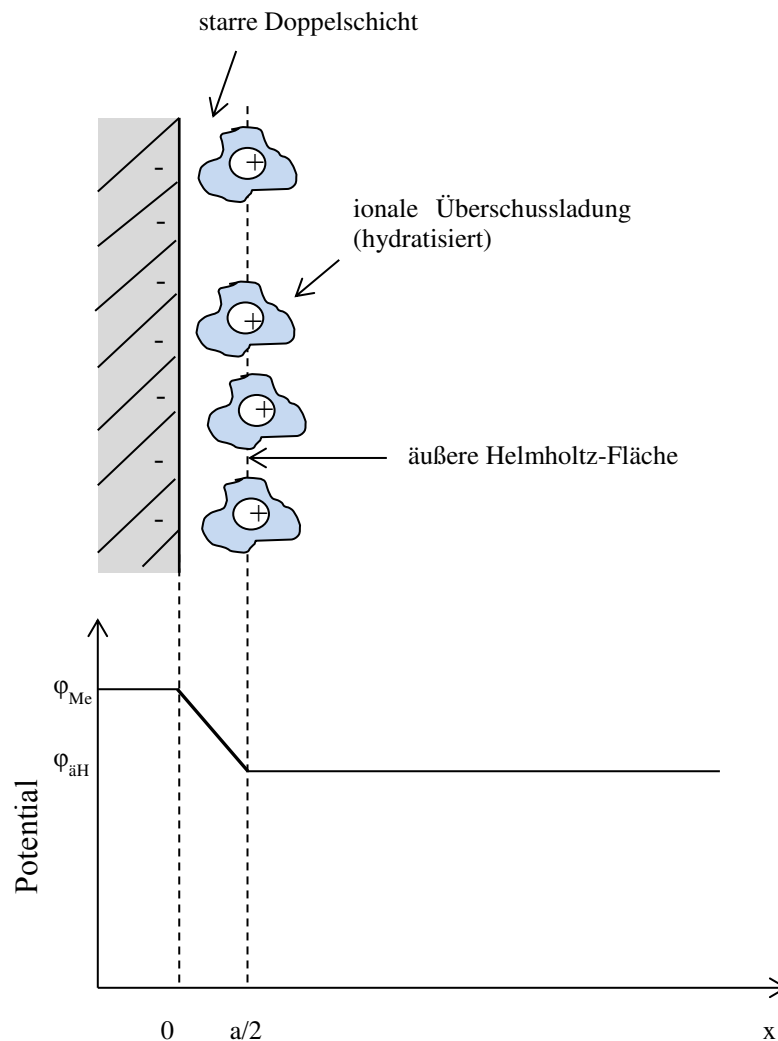


Abb. 18: Linearer Potentialverlauf zwischen Elektrode und äußerer Helmholtz-Fläche, nach ^[83]
(Me = Elektrodenmetall, äH = äußere Helmholtz-Fläche, $a/2$ = Radius der hydratisierten Überschussionen).

Die starre Doppelschicht beschreibt die Raumladungsverteilung jedoch nur unzureichend, denn Wärmebewegung wirkt der starren Struktur entgegen. *Gouy* und *Chapman* ^[84, 85] beschreiben eine „diffuse Doppelschicht“, in welcher die ionale Raumladung mit zunehmendem Abstand von der Elektrode schwächer wird. *Stern* ^[86] kombiniert die beiden Theorien. In seinem Modell kommt es zur Überlagerung aus starrer und diffuser Doppelschicht.

Um die Verteilung der Raumladung in der diffusen Doppelschicht zu erklären, wird die Maxwell-Boltzmann-Verteilung angesetzt.

$${}^1n_i(x) = {}^1n_i^0 e^{-\frac{z_i e_0 \varphi(x)}{kT}} \quad (10)$$

Dabei sei ${}^1n_i^0$ die Zahl der Ionen der i-ten Sorte pro cm^3 bei gleichmäßiger Verteilung

Diese Gleichung gilt nur für $x \geq a/2$, da dies die größtmögliche Annäherung der Überschussladungen an die Elektrode ist. Mit dieser Überlegung wird Koordinate x ersetzt durch Koordinate ξ , dabei ist $\xi = 0$ für $x = a/2$. Ist ξ groß, gilt $\varphi(\xi) = \varphi_L$ und die im Zähler des Exponenten auftretende elektrische Energie muss Null sein, damit ${}^1n_i = {}^1n_i^0$ gilt und somit

$${}^1n_i(\xi) = {}^1n_i^0 e^{-\frac{z_i e_0 (\varphi(\xi) - \varphi_L)}{kT}} \quad (11)$$

Aus Gleichung (11) lässt sich über mehrere Rechenschritte folgende Differentialgleichung berechnen:

$$\frac{d^2 \varphi}{d\xi^2} = \left(\frac{1}{\kappa}\right)^2 (\varphi(\xi) - \varphi_L) \quad (12)$$

Folgende Lösung ergibt sich:

$$\varphi(\xi) - \varphi_L = \text{const} e^{-\frac{\xi}{\kappa}} \quad (13)$$

Für $\xi = 0$ ist $\varphi = \varphi(x=a/2) = \varphi_{\text{aH}}$, somit gilt

$$\varphi(\xi) - \varphi_L = (\varphi_{\text{aH}} - \varphi_L) e^{-\frac{\xi}{\kappa}} \quad (14)$$

bzw.

$$\varphi(\xi) = (\varphi_{\text{aH}} - \varphi_L) e^{-\frac{\xi}{\kappa}} + \varphi_L \quad (15)$$

Gleichung. (15) zeigt, dass das Potential exponentiell innerhalb der diffusen Doppelschicht fällt bzw. ansteigt ^[83].

Die Galvanispannung $\Delta\varphi$, die zwischen Elektrode und Lösungsinnen herrscht, setzt sich somit aus zwei Teilen zusammen:

$$\Delta\varphi = (\varphi_{\text{Me}} - \varphi_{\text{äH}}) + (\varphi_{\text{äH}} - \varphi_{\text{L}}) = \Delta\varphi_{\text{starr}} + \Delta\varphi_{\text{diffus}} \quad (16)$$

Das Zeta-Potential ζ ist die Potentialdifferenz zwischen dem Lösungsinnen und der äußeren Helmholtz-Fläche ($\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{starr}} + \zeta$).

Als Maß für die Dicke der diffusen Doppelschicht kann die Entfernung von der äußeren Helmholtz-Fläche zum Lösungsinnen, bei der die Potentialdifferenz auf $1/e$ des Gesamtbetrages gesunken ist, verwendet werden ^[83].

In Abbildung 19 wird dies veranschaulicht:

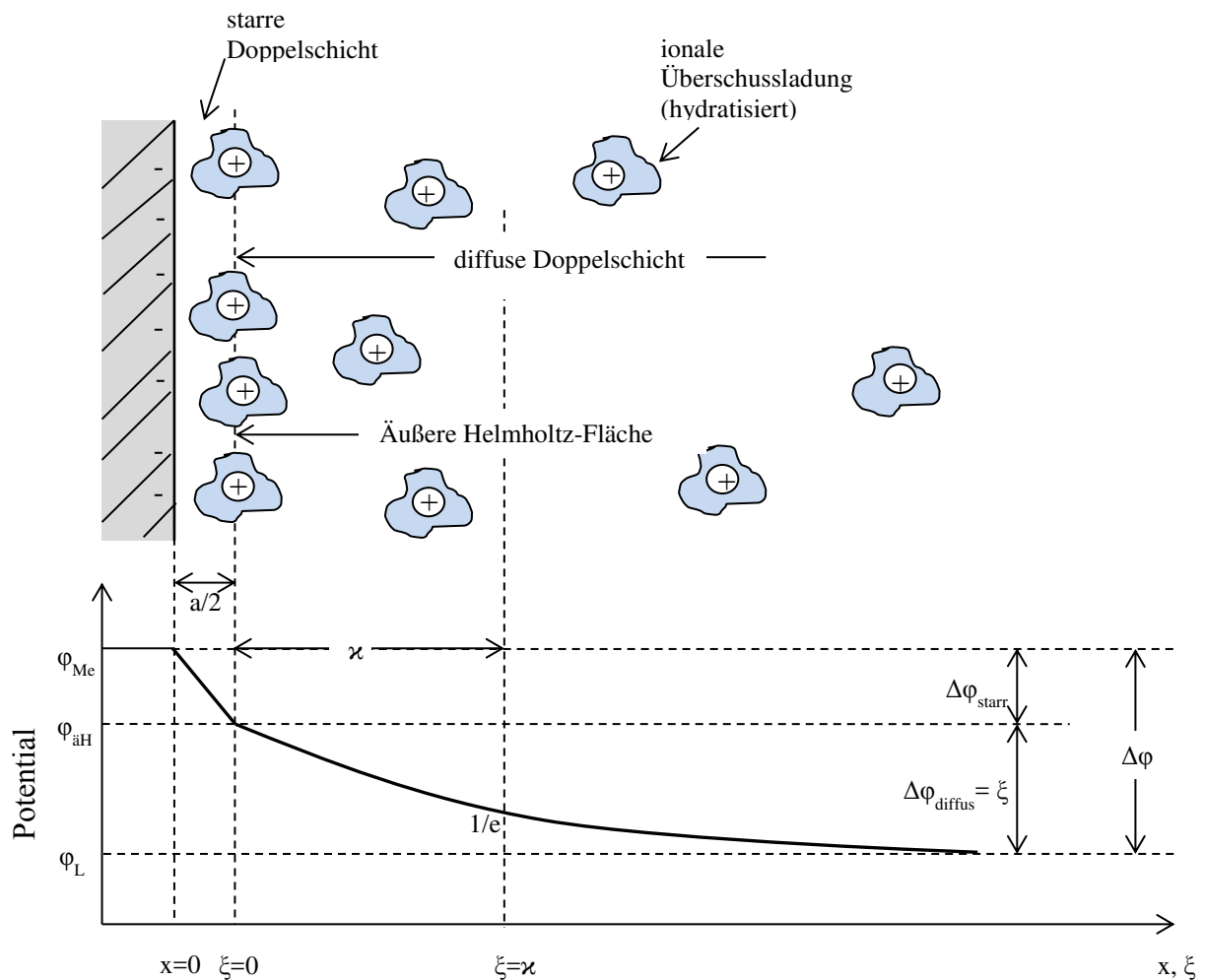


Abb. 19: Potentialverlauf in der elektrolytischen Doppelschicht, nach ^[83]

(Me = Elektrodenmetall, äH = äußere Helmholtz-Fläche, $a/2$ = Radius der hydratisierten Überschussionen, κ = diffuse Doppelschicht, $\Delta\varphi$ = Galvanispannung, ζ = Zeta-Potential).

2.4.3 Elektrochemisches Potential

Das chemische Potential μ_i ist definiert als die Energie der i-ten Komponente einer Mischphase, die benötigt wird, „um ein Mol der i-ten Komponente aus dem wechselwirkungsfreien Unendlichen in das Innere der betrachteten Mischphase zu bringen“^[83]. Es lässt sich mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (17)$$

Zwischen zwei Phasen besteht ein Gleichgewicht, wenn das chemische Potential in beiden Phasen gleich ist. Ist dies nicht der Fall, läuft ein Ausgleichsprozess solange freiwillig ab, bis das Gleichgewicht erreicht ist.

Wird z.B. ein Nickelstab in seine Elektrolytlösung getaucht, ist das Gleichgewicht in diesem Moment nicht erfüllt. Es setzt ein Ausgleichsprozess ein, in diesem Fall die Auflösung des Metalls. Die Reaktion läuft jedoch nicht vollständig bis zum Erreichen des Gleichgewichts Gleichung (18) ab, da sich eine elektrische Potentialdifferenz ausbildet^[83].

$$0 = \mu_{\text{Ni}^{2+}}(\text{Lösung}) - \mu_{\text{Ni}^{2+}}(\text{Metall}) \quad (18)$$

Diese entsteht, wenn das chemische Potential der Ionen im Metall größer ist, als in der Lösung. Die Metallionen, die in Lösung gehen, laden die Grenzschicht positiv auf, während die freigesetzten Elektronen die Elektrode negativ aufladen. Dieser Vorgang mit den umgekehrten Vorzeichen existiert ebenfalls, wenn das Potential der in Lösung befindlichen Ionen überwiegt. Es entsteht in beiden Fällen eine elektrolytische Doppelschicht.

Der Einfluss der elektrischen Potentialdifferenz auf das elektrochemische Gleichgewicht muss berücksichtigt werden. Daher wird zusätzlich noch die elektrische Arbeit $z_i F \varphi$ eingeführt, die aufgebracht oder frei wird.

Die Gleichgewichtsbedingung lautet jetzt:

$$\mu_i(\text{I}) + z_i F \varphi(\text{I}) = \mu_i(\text{II}) + z_i F \varphi(\text{II}) \quad (19)$$

Der Ausdruck $\mu_i + z_i F \varphi$ wird als elektrochemisches Potential μ_i^* bezeichnet. $\varphi(\text{I})$ und $\varphi(\text{II})$ sind die Potentiale der Phasen I und II.

Aus den Gleichungen (17) und (19) ergibt sich:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi \quad (20)$$

Das elektrochemische Gleichgewicht ist ein dynamisches Gleichgewicht. Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$\mu_i^*(I) = \mu_i^*(II) \quad (21)$$

2.5 Korrosion und Korrosionsschutz

2.5.1 Korrosion

Der Begriff Korrosion leitet sich vom lateinischen Wort „corrodere“ ab, was „zerfressen“ oder „zersetzten“ bedeutet. Im Allgemeinen wird unter Korrosion eine Veränderung des Werkstoffes (Metall, Halbmetall, Legierung, Glas, Kunststoff und vieles mehr) aufgrund der Reaktion mit seiner Umgebung verstanden. Im engeren Sinne ist die Korrosion eine schädliche Umwandlung eines Metalls durch chemische oder elektrochemische Prozesse ^[21]. Die Veränderungen an Metalloberflächen werden hauptsächlich durch Kontakt mit Wasser oder Luftfeuchtigkeit verursacht. Bei der Korrosion von Metallen entstehen Metalloxide. Die Metallkorrosion lässt sich in gleichmäßige und ungleichmäßige Korrosion unterscheiden. Bei der gleichmäßigen Korrosion wird das Metall parallel zu Oberfläche abgetragen, bei der ungleichmäßigen Korrosion dagegen verbreitet sich der Prozess in verschiedenen Bereichen, wobei Lochkorrosion oder Spaltkorrosion entstehen ^[21, 22]. Abbildung 20 zeigt schematisch die Darstellung der Korrosion beim Kontakt eines Wassertropfens mit der Metalloberfläche. Die Sauerstoffmoleküle an der Grenzfläche des Tropfens werden durch Elektronen aus dem Metall reduziert, die Oxidation des Eisens findet weiter im Inneren des Tropfens statt. So wirkt hier der Wassertropfen wie eine galvanische Zelle ^[23].

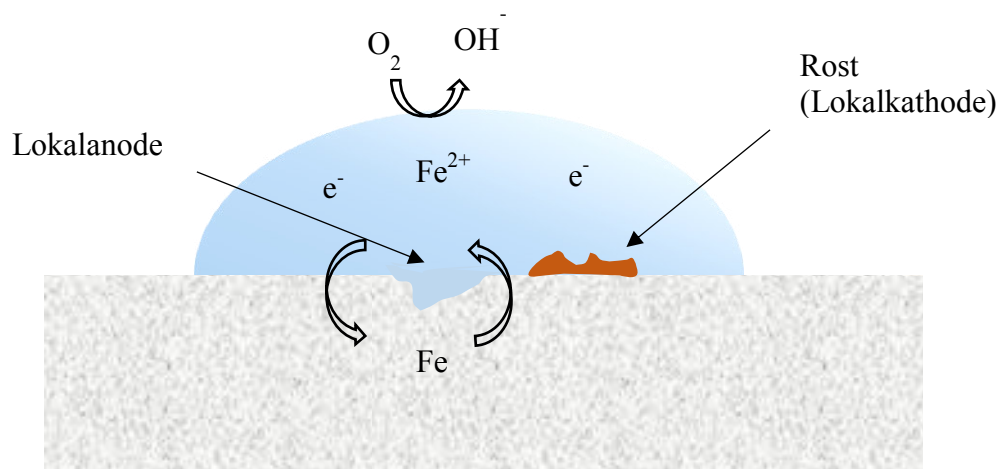


Abb. 20: Schematische Darstellung der Korrosion, nach ^[23].

Die zu diesem Prozess gehörende allgemeine Reaktionsgleichung lautet:



Die Geschwindigkeit der Korrosion ist abhängig vom Fluss der Metallionen, die die Metalloberfläche in der anodischen Zone des Tropfens verlassen. Bei dem Ionenfluss entsteht der sogenannte Korrosionsstrom I_{Korr} , welcher dem anodischen Strom I_a gleichgesetzt werden kann. Jeder Strom, der die anodische Zone verlässt, führt zur Kathode. Somit ist auch der Kathodenstrom I_c gleich dem Korrosionsstrom ^[23].

2.5.2 Korrosionsschutz

Korrosionsschutz ist überall dort von Bedeutung, wo Metalle chemischen Einflüssen oder Witterung ausgesetzt sind. Metalloberflächen, die extremen Umweltbedingungen ausgesetzt sind, korrodieren oftmals sehr schnell. Sie werden durch Wind, hohe Luftfeuchtigkeit, sauren Regen, salzhaltiges Wasser, Biofilme oder Sandkörner stark beansprucht. Um die Oberflächen vor der Korrosion schützen zu können, muss in erster Linie die Geschwindigkeit des Korrosionsprozesses verringert werden. Es wird zwischen aktivem und passivem Korrosionsschutz unterschieden. Zu dem aktiven Korrosionsschutz gehören alle Maßnahmen, die den inhärenten Schutz von Werkstoffen bieten ^[21], wie die korrosionsschutzgerechte Gestaltung, Wahl und Aufbereitung geeigneter Werkstoffe, elektrochemischer Korrosionsschutz sowie Inhibierung. Zum passiven Korrosionsschutz gehören Maßnahmen, die die Oberflächen vor korrosiven Angriffen oder dem Einfluss der Umgebung schützen, wie metallische oder metallisch-anorganische Überzüge (Galvanik) oder organische Beschichtungen ^[21]. Diese Beschichtungen können aus unterschiedlichen Stoffen, die in mehreren Lagen aufgebracht werden, bestehen oder mehrere Korrosionsschutzarten in einem Korrosionsschutzsystem miteinander kombinieren.

In Rahmen eines EU-CORNET-Projektes wird die Korrosionsschutzwirkung verschiedener Systeme in Lacken für Offshore-Windenergieanlagen (OWEA) untersucht. An diese Korrosionsschutzsysteme werden erhöhte Anforderungen gestellt, da sie nicht nur zuverlässig wirken, sondern auch bei mechanischer Beschädigung den Korrosionsschutz über einen längeren Zeitraum gewährleisten sollen. Für die OWEA werden verschiedene Bereiche definiert, in welchen die Korrosionsbelastungen unterschiedlich stark auftreten. Die Korrosion

wird in diesem Zusammenhang als Abtragungsrate am ungeschützten Stahl betrachtet. Die Abtragungsraten werden in der folgenden Tabelle dargestellt ^[24]:

Tab. 1: Abtragungsrate an Stählen aufgrund von Korrosion als Funktion der Korrosionszone ^[24, 87].

| Zone | Abtragungsrate/Jahr [mm] |
|-------------------|--------------------------|
| Erdreich | 0,08 |
| Unterwasserzone | 0,2 |
| Wasserwechselzone | 0,25 |
| Spritzwasserzone | 0,4 |

Sehr hohe Abtragungswerte zeigen sich in der Spritzwasserzone, in der sich die Flanschverbindungen zwischen Fundament und Turm befinden, welche vor Korrosion besonders geschützt werden müssen ^[24].

Ziel des Projektes ist es, Korrosionsinhibitoren auf Nanopartikel-Basis in eine Grundierung einzuarbeiten, um Inspektions- und Wartungsintervalle zu verlängern und somit die hohen Instandsetzungs- und Reparaturkosten zu reduzieren (Abb. 21).

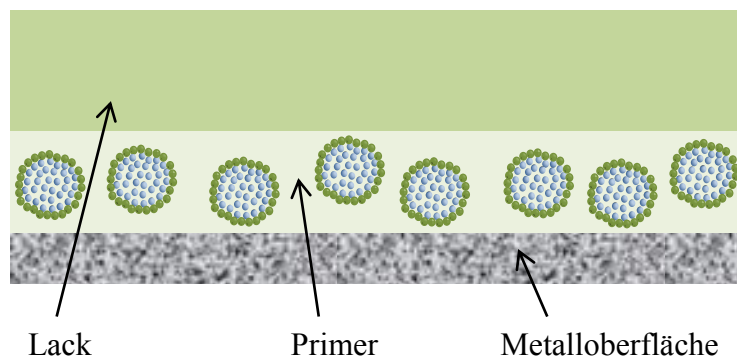


Abb. 21: In einen Primer eingearbeitete Nanokapseln mit Korrosionsinhibitoren.

2.5.3 Korrosionsinhibitoren

Korrosionsschutz kann durch Lackieren von Metalloberflächen, sowie durch Einsatz von Korrosionsinhibitoren erfolgen. An dieser Stelle wird die Bedeutung und Wirkungsweise der Korrosionsinhibitoren beschrieben.

Die Aufgabe der Korrosionsinhibitoren liegt darin, die Korrosionsgeschwindigkeit eines Metalls deutlich zu verringern. Zu Stoffen mit diesen Fähigkeiten gehört eine ganze Reihe von organischen Verbindungen, die oft Aminogruppen, Schwefel oder Carboxylgruppen enthalten.

Die Wirkweise der Inhibitoren wird in zwei Gruppen eingeteilt: physikalisch und chemisch wirkende. In der physikalisch wirkenden Gruppe befinden sich z.B. Adsorptionsinhibitoren. Darunter werden Reagenzien verstanden, die an der Metalloberfläche adsorbieren. Hierzu zählen u.a. Amine, Imidazoline, Beizinhibitoren und Additive. Die Moleküle des Inhibitors lagern sich mit der polaren Seite, die als metallophiler Anker bezeichnet wird, an die Metalloberfläche an, so dass die nach außen gerichteten aliphatischen Ketten eine dichte hydrophobe Schicht bilden. Diese kann so die Metalloberfläche wirksam vor Feuchtigkeit schützen. In der Gruppe der chemisch wirksamen Korrosionsinhibitoren befinden sich z.B. Fettsäuren, die in einer chemischen Reaktion mit der Metalloberfläche eine schützende Schicht ausbilden ^[22].

Nachfolgend werden die zur Herstellung der Kapseln verwendeten Korrosionsinhibitoren kurz beschrieben.

2.5.3.1 Additive G50

Das Additiv „Additive G50“ ist ein Korrosionsinhibitor, der besonders gut zum Schutz von Aluminium, Eisen, Zink, Kupfer sowie Blei, Zinn und Magnesium geeignet ist. Bei diesem Korrosionsinhibitor handelt es sich um ein Polyoxyalkenyl-Derivat (Abb. 22). Es ist eine viskose klare Flüssigkeit von geringer Toxizität ^[88]. Additive G50 ist unlöslich in Wasser, aber gut löslich und emulgierbar in polaren organischen Lösemitteln ^[89]. Säuregruppen des Inhibitors dienen als metallophiler Anker und das Polyoxyalkylen als hydrophobes polymeres Rückgrat (Abb. 23). Dieses hält den Anker und versiegelt gleichzeitig die Metalloberfläche ^[88]. Additive G50 ist sowohl mit Farben und Lacken als auch mit anderen Inhibitoren

kombinierbar. Dank seines sehr guten EP-AW-Wertes (extreme pressure – antiwear) kann es außerdem bei sich bewegenden Materialien als Schmierstoff verwendet werden. Besondere Wirkungseigenschaften dieses Stoffes sind hohe Langzeit-Effizienz sogar bei sehr geringen Konzentrationen und hohe Effizienz bei pH-Werten zwischen 5 und 9 ^[89].

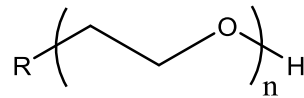


Abb. 22: Allgemeine Struktur eines Polyoxyalkylens

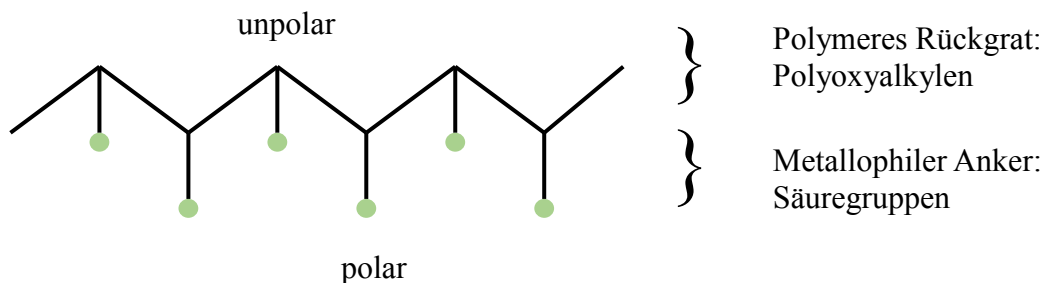


Abb. 23: Schematischer Aufbau des Inhibitors Additive G50, nach ^[88].

2.5.3.2 Rewocoros AC 28

Rewocoros AC 28 ist ein flüssiger und sehr viskoser Inhibitor mit einem pH = 10. Er ist in Wasser unlöslich, aber emulgierbar. In der Metallverarbeitung dient er als Schmier- und Kühlmittel. Dieses Korrosionsschutzmittel besteht aus den zwei aktiven Komponenten Diethanolamin und N,N-Bis(2-hydroxyethyl)oleamid ^[90] (Abb. 24).

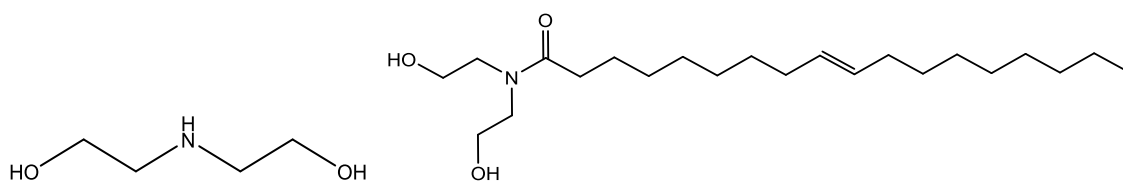


Abb. 24: Strukturen von Diethanolamin (2,2'-Iminodiethanol) (links) und N,N-Bis(2-hydroxyethyl)oleamid (rechts).

2.5.3.3 Rewocoros AC 101

Rewocoros AC 101 besteht aus den beiden aktiven Komponenten Amidoethanol-Polyethoxylat und 2-Amino-ethanol (Abb. 25). Es ist eine viskose, braune Flüssigkeit, die bei 20 °C in Wasser unlöslich, aber emulgierbar ist ^[91]. Rewocoros AC 101 wird als Kühl- oder Schmiermittel verwendet.

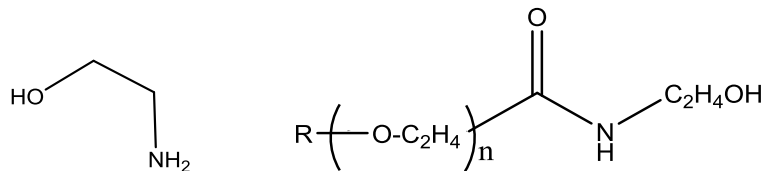


Abb. 25: Strukturen von 2-Amino-ethanol (links) und eines allgemeinen Amidoethanol-Polyethoxylat (rechts).

2.6 Charakterisierungsmethoden

2.6.1 Dunkelfeldmikroskopie

Die Dunkelfeldmikroskopie ist eine Variante der Lichtmikroskopie und wurde zufällig entdeckt, als Licht beim Mikroskopieren mit der Hellfeldmethode schräg auf das Objektiv gefallen ist. Dabei entstand ein dunkles Gesichtsfeld, auf dem die abzubildenden Partikel aufgrund der Lichtstreuung hell aufleuchteten ^[92]. Dieser Effekt beruht auf dem Prinzip, dass Objekte Licht nicht nur absorbieren, sondern auch streuen. Somit lassen sich auch kontrastschwache Objekte beobachten. Entdeckt wurde das Phänomen von *Tyndall* und nach ihm als Tyndall-Effekt ^[93] benannt. Er beschreibt die Streuung von Licht an submikroskopischen Teilchen, die Abmessungen in der Größenordnung der Wellenlänge besitzen. Durch die Mie-Strahlung des Lichts werden Strahlenbündel seitlich gestreut, daher ist der Lichtstrahl von der Seite her sichtbar. Der Effekt nimmt mit abnehmender Wellenlänge an Intensität zu, das Streulicht ist bläulich gefärbt. Die Entwicklung der Dunkelfeldmethode begann Mitte des 19. Jahrhunderts und wurde innerhalb des nächsten Jahrhunderts über eine schräggestellte Lampe bis hin zu verschiedenen Linsen im Kondensor weiterentwickelt und verbessert ^[92].

Der apparative Unterschied zwischen der Hellfeld- und der Dunkelfeldmikroskopie besteht in der Verwendung unterschiedlicher Kondensoren. In Abbildung 26 sind beide Varianten der Mikroskopie dargestellt. Bei der Hellfeldmikroskopie wird das Licht durch das Präparat gestrahlt und im Objektiv wird eine Abbildung erzeugt. In der Dunkelfeldmikroskopie wird das Licht im Kondensor, der über Immersionsöl direkten Kontakt mit dem Objektträger hat,

gebündelt und dann an Spiegelflächen gesammelt und abgelenkt. Das direkte Licht wird so reflektiert, dass das Präparat durchstrahlt, es aber nicht in das Objektiv eingestrahlt wird. Das gebeugte und an der Probe gestreute Licht bildet den sogenannten Tyndall-Kegel, der im Objektiv abgebildet wird. Die dargestellten Objekte werden aufgehellt und setzen sich aufgrund eines starken Kontrastes vom Hintergrund ab. Der Kontrast K ist hier die Differenz der Lichtintensitäten I über eine Unterschiedsschwelle:

$$K = \frac{I_u - I_o}{I_u + I_o} \quad (23)$$

Mit der Lichtintensität des Umfelds I_u und der Lichtintensität des Objekts I_o .

Der Idealwert wird erreicht, wenn die Lichtintensität des Umfelds minimal ist, also gegen den Wert null strebt und K damit den Wert -1 erhält.

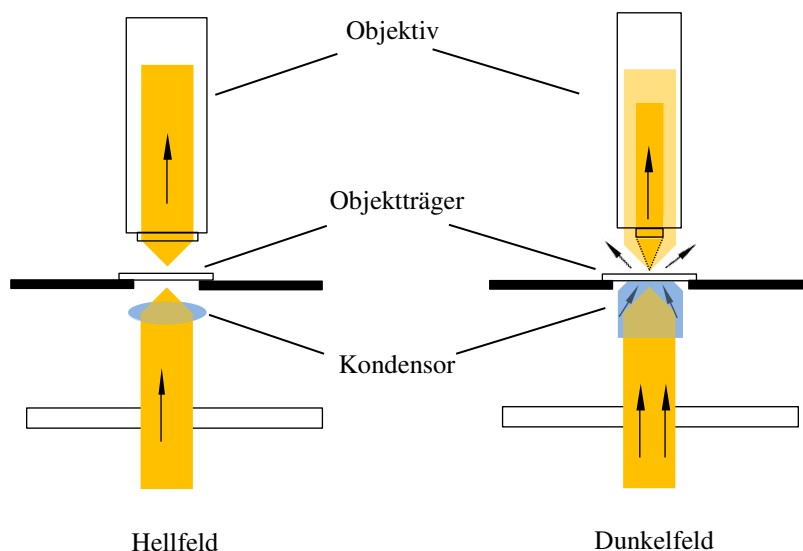


Abb. 26: Schematische Darstellung der Hell- und Dunkelfeldmikroskopie.

Wird eine kolloidale Dispersion Lichtstrahlung im Dunkelfeld ausgesetzt, so kommt es zu Beugung und Streuung des einfallenden Lichtes an den Nanokapseln. Es bildet sich ein Tyndall-Kegel auf der gegenüberliegenden Seite des eingestrahlt Lichtes. Die dargestellten Objekte werden aufgehellt und setzen sich aufgrund eines starken Kontrastes vom Hintergrund ab (Abb. 27).

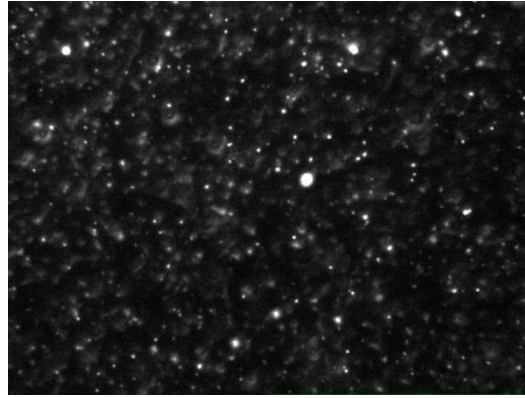


Abb. 27: Aufnahme mit dem Dunkelfeldmikroskop: helle Partikel vor dunklem Hintergrund.

Die Größe der Partikel wird über die Teilchenbewegung bestimmt. Einstein hat erkannt, dass Wärme die Grundlage dieser Bewegung ist und hat die Theorie der Wärme postuliert ^[31]. Die Abhängigkeit der Teilchenbewegung von Temperatur, Viskosität und hydrodynamischem Radius fasste er in folgender Gleichung zusammen:

$$r_H = \frac{RT\Delta}{3\pi\eta N_A \overline{S^2}} \quad (24)$$

Mit dem hydrodynamischem Radius r_H , der allgemeinen Gaskonstanten R , der Temperatur T , der Diffusionszeit der beobachteten Bewegung Δ , der Viskosität η , der Avogadrokonstanten N_A und dem Mittelwert der Quadrate der Einzelverschiebungen $\overline{S^2}$.

Die Verschiebung S eines Teilchens wird parallel zu einer Achse gemessen, die in einer zweidimensionalen Ebene liegt (Abb. 28).

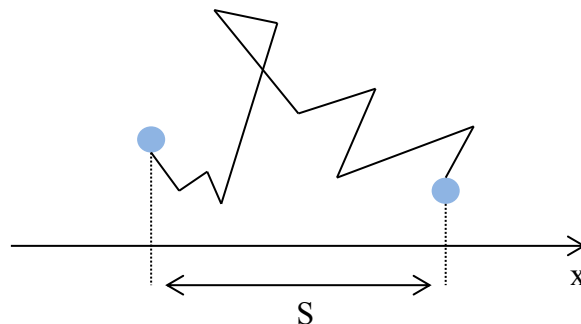


Abb. 28: Verschiebung eines Teilchens parallel zur Achse.

2.6.2 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine Methode zur Größenbestimmung von Partikeln mittels eines Laserstrahls. Dabei wird das Streulicht des Lasers an einer suspendierten Probe analysiert und der hydrodynamische Radius der Partikel bestimmt. Werden Partikel mit einem kohärentem und monochromatischem Laserstrahl bestrahlt, wird das Laser-Licht gestreut. Das Streulicht an den Partikeln interferiert und dies erzeugt Fluktuationen, da sich die Abstände der Partikel durch die Brownsche Teilchenbewegung verändern. Die Fluktuationen werden gegen die Zeit gemessen und analysiert. Das Ergebnis ist die mittlere Geschwindigkeit der Bewegung und dem Koeffizienten der Selbstdiffusion D . Über den Diffusionskoeffizienten wird der hydrodynamische Radius nach der Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. 6, Kap. 2.1.2) berechnet ^[94].

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) verwendet Korrelationsfunktionen, die aus der Lichtstreuung mehrerer Partikel, also eines Partikelensembles, Informationen über das Verhalten einzelner Teilchen errechnen. Grundlage ist das Kalkulationsmodell nach Mark-Houwink. Die Gleichung (25) stellt den Zusammenhang zwischen dem Molmassenmittel \bar{M} und der Grenzviskosität $[\eta]$ dar. Dabei sind k und α Konstanten, die für jedes Polymer-Lösungsmittel-Paar bestimmt werden müssen

$$[\eta] = k \cdot \bar{M}^{\alpha} \quad (25)$$

2.6.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie lassen sich atomare Kräfte messen, die zwischen sich annähernden Atomen oder Molekülen wechselwirken. Aus diesem Grund wird die Methode auch AFM (atomic force microscopy) genannt. Die Rasterkraftmikroskopie liefert verschiedene Informationen über die Probenoberfläche, die von den Eigenschaften der Probe abhängig sind. Zusätzlich zur Oberflächenhöhe (Topographie) der Probe können mechanische, elektrostatische oder magnetische Informationen ^[95] abgerufen werden. In dieser Arbeit wird zusätzlich zur Höhe die mechanische Eigenschaft der Probe bestimmt.

Die bildgebende Technik eines Rasterkraftmikroskops besteht aus einer mechanischen Einheit.

Der wichtigste Teil dieser Einheit ist der Cantilever, ein Federblatt, dessen eines Ende befestigt ist und an dessen anderem Ende sich eine Spitze (Abb. 29) befindet.

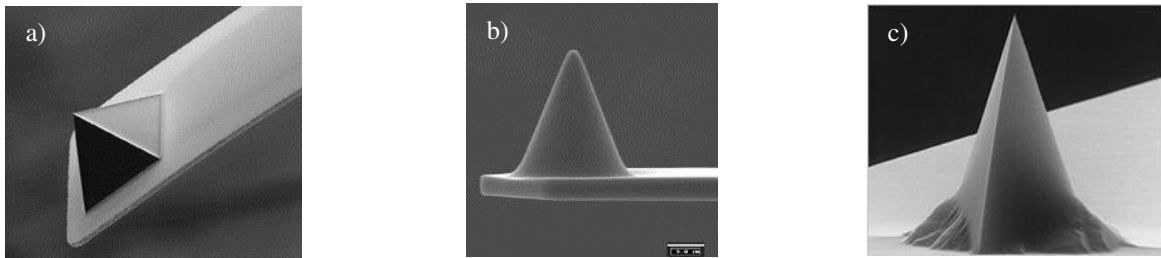


Abb. 29: Verschiedene AFM-Spitzenformen, a) pyramidal ^[96], b) kegelförmig ^[97], c) polygon-pyramidal ^[98].

Die Spitze wird über eine Oberfläche geführt und rastert diese Zeile für Zeile ab. Während des Scanvorgangs wird die Auslenkung des Cantilevers mit Hilfe eines Laserstrahls gemessen, der von der Cantileveroberseite reflektiert wird (Abb. 30). Eine positionssensitive Viersegment-Photodiode detektiert den Strahl ^[99]. Aus den erhaltenen Daten lässt sich ein dreidimensionales Abbild der Probenoberfläche erstellen. Die vertikale Deflektion, die durch die Messung der Wechselwirkungen zwischen Probenoberfläche und Cantileverspitze entsteht, wird durch die Veränderung des Signals der beiden oberen und unteren Hälften des Detektors berechnet. Die laterale Torsion des Cantilevers kann durch die Veränderung des Signals der rechten und linken Hälften berechnet werden ^[95].

$$\text{Deflektion} = \frac{(A+B)-(C+D)}{(A+B)+(C+D)} \quad (26)$$

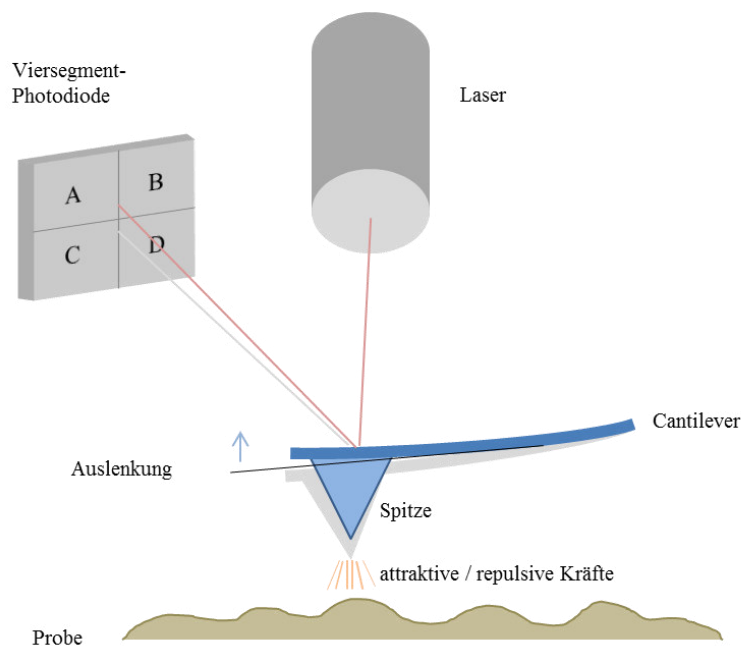


Abb. 30: Schematischer Aufbau eines AFM, nach ^[95].

2.6.3.1 Betriebsmodi des Rasterkraftmikroskops (AFM)

Es werden drei Betriebsmodi unterschieden, je nach der Art wie die Spitze über die Probenoberfläche geführt wird. Die Unterscheidung erfolgt zwischen Non-Contact-Mode, Contact-Mode oder Intermittent-Contact-Mode.

Non-Contact-Mode

Im Non-Contact-Mode wird die Spitze in einem sehr geringen Abstand über die Probenoberfläche geführt (Abb. 31). Dabei wird der Cantilever zum Schwingen angeregt. Kräfte, die zwischen der Probenoberfläche und der Cantileverspitze wirken, verändern die Auslenkung des Cantilevers, was über die Viersegment-Photodiode detektiert wird ^[47].

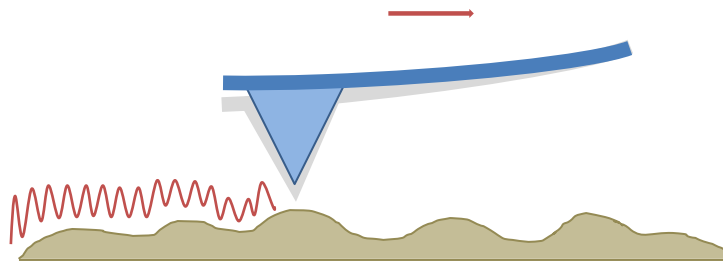


Abb. 31: Schematische Darstellung des Non-Contact-Mode, nach ^[95].

Contact-Mode

Der Contact-Mode zeichnet sich dadurch aus, dass die Cantileverspitze im direkten Kontakt mit der Probenoberfläche steht (Abb.32). Dadurch entstehen sehr hoch aufgelöste Bilder. Es wird zwischen einem constant height mode und einem constant force mode unterschieden. Bei der ersten Variante wird die Höhe der Cantileverspitze konstant gehalten, in der zweiten Variante wird die Höhe der Spitze so verändert, dass die auf sie wirkende Kraft konstant bleibt ^[47]. Eine mögliche laterale Torsion kann Aufschluss über die Reibungskraft zwischen Spitze und Probe geben. So können Bereiche dargestellt werden, die die gleiche Höhe, aber eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung haben ^[95].

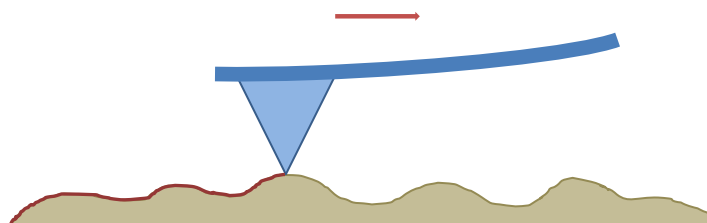


Abb. 32: Schematische Darstellung des Contact-Mode, nach ^[95].

Intermittent-Contact-Mode

Im Intermittent-Contact-Mode (tapping mode) wird der Cantilever so nahe an die Probe abgesenkt, dass die Spitze im unteren Umkehrpunkt der Schwingung mit der Probenoberfläche wechselwirkt (Abb. 33). Sie berührt die Probe somit nur kurzzeitig, im Gegensatz zum Contact-Mode^[47]. Laterale Torsionskräfte sind dadurch schwächer. Die Schwingung des Cantilevers in diesem Modus enthält mechanische Informationen (Festigkeit) der Probe. Die Resonanzfrequenz des Cantilevers ist von seiner Masse und Federkraft abhängig^[95].

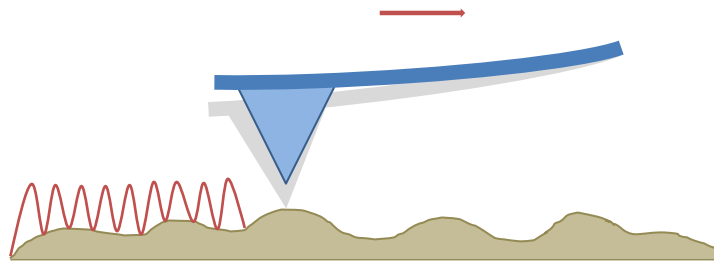


Abb.33: Schematische Darstellung des Intermittent-Contact-Mode, nach^[95].

Die verschiedenen Modi lassen sich im Lennard-Jones-Potential darstellen (Abb. 34). Die Kurve ist eine Näherung, in der Praxis verändert sich der Kurvenverlauf bei verschiedenen Proben. Die attraktive Kraft in dieser Abbildung ist negativ, die repulsive ist positiv. Nähert sich die Spitze der Oberfläche, nehmen die anziehenden Kräfte zu, bis das Minimum der Kurve erreicht ist. Bei weiterer Annäherung über das Minimum hinaus wirken abstoßende Kräfte, die die Kurve wieder ansteigen lassen.

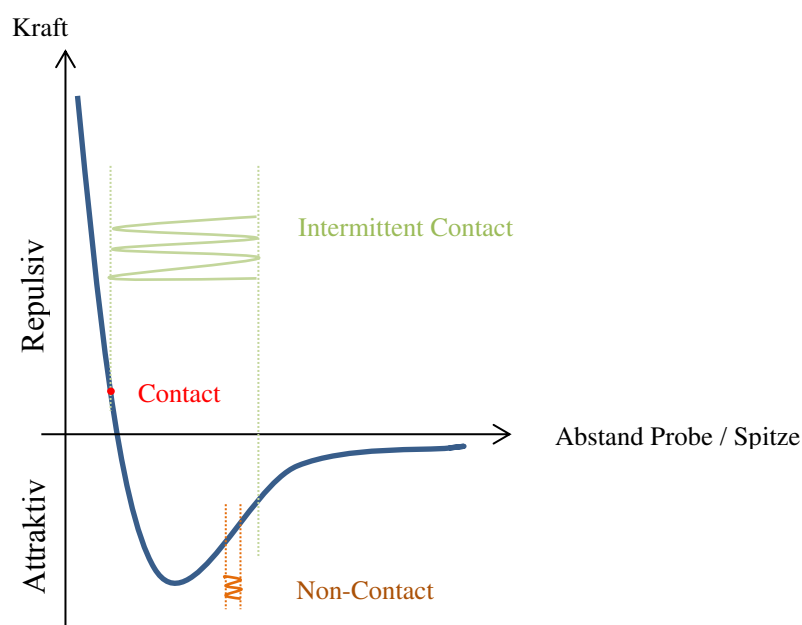


Abb. 34: Allgemeine Darstellung der verschiedenen Kontakt-Modi im Lennard-Jones-Potential, nach^[95].

Der Contact-Mode befindet sich im repulsiven Teil der Kurve. Nähern sich in diesem Modell zwei Objekte an, interagieren sie über den gesamten Bereich der Entfernung. Somit ist kein eindeutiger Punkt erkennbar, in welchem sie in Kontakt treten. Deshalb wird im Contact-Mode ein einzelner Wert für die Kraft gewählt ^[95].

Der Intermittent-Contact-Mode bewegt sich zwischen den anziehenden und abstoßenden Teilen der Kurve. Die größtmögliche Kraft senkrecht zur Probe kann größer sein als im Contact-Mode, dies gilt jedoch nur für einen kurzen Teil des Cantilever-Zyklus ^[95].

Der Non-Contact-Mode befindet sich als einziger im Bereich der attraktiven Kräfte. Dadurch ist er schwierig zu kontrollieren und wird daher selten verwendet ^[95].

Die verschiedenen Modi werden je nach Probenart ausgewählt. Für galvanisch beschichtete bzw. feste Oberflächen ist der Intermittent-Contact-Mode sehr gut geeignet, daher wird er in dieser Arbeit verwendet.

2.6.3.2 Bestimmung der Federkonstanten

Für den Intermittent-Contact-Mode, vor allem in Luft, werden steifere Cantilever verwendet. Diese besitzen eine höhere Resonanzfrequenz von 200 - 400 kHz und Federkonstanten von mehr als 10 N/m.

Die Federkonstante k hängt mit der Auslenkung s und der Kraft F wie folgt zusammen (Abb. 35) ^[95]:

$$F = k \cdot s \quad (27)$$

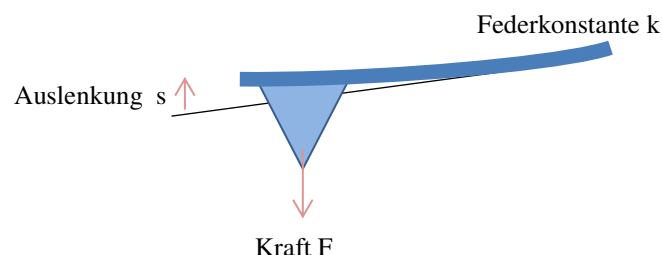


Abb. 35: Schematische Darstellung der Federkonstanten k , nach ^[95].

Da verschiedene Versuche zur Bestimmung der Federkonstanten große Abweichungen zeigen und diese nicht miteinander vergleichbar sind, wird die Federkonstante berechnet.

Zur Berechnung wird folgende Formel verwendet:

$$k = \frac{Ew}{4} \left(\frac{t}{l} \right)^3 \quad (28)$$

Dabei ist E der Young's Modulus, w die Breite, t die Höhe und l die Länge ^[95].

Der Young's Modulus ist ein Elastizitätsmodul, welches die Beziehung zwischen der Spannung (Kraft / Flächeneinheit) und der Dehnung (proportional zur Verformung) eines Materials beschreibt ^[100].

Die Masse m eines Cantilevers beeinflusst seine Resonanzfrequenz f und die Federkonstante k nach ^[95]:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (29)$$

Zusätzlich zum Höhenbild (Abb. 36 a), welches topographische Informationen über die Cantileverauslenkung darstellt, kann das Errorsignal-Bild (Auslenkungs-Bild) dargestellt werden. Dieses enthält Informationen über den nicht korrigierten Anteil der Cantileverauslenkung ^[101] (Abb. 36 b). Die mechanischen Eigenschaften der Probe werden über das Phasensignal ermittelt. Sobald sich die Cantilever-Energie durch Adhäsion oder Viskoelastizität verändert, verursacht dies eine Phasenverschiebung der Resonanzfrequenz. Dies hat zur Folge, dass verschiedene Materialien, die sich durchaus auf derselben Höhe befinden können, detektiert werden können. Im Phasenbild (Abb. 36 c) erscheinen weichere Materialien heller und härtere dunkler.

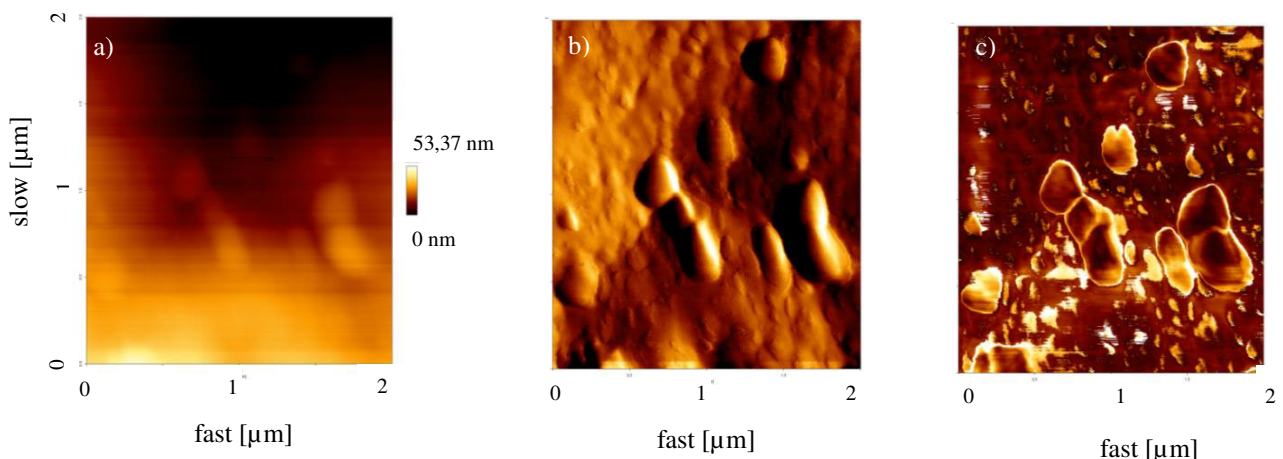


Abb. 36: Darstellung des a) Höhen-, b) Errorsignal- und c) Phasenbildes einer Probenoberfläche.

2.6.3.3 Kraftspektroskopie

Die AFM ist eine geeignete Methode, um Kraftmessungen durchzuführen. Diese Messungen liefern Informationen über Veränderungen der Oberfläche auf zwei verschiedenen Wegen. Zum einen wird der Abstand zu Oberfläche in einem Punkt variiert, zum anderen wird die laterale Lage der Spitze detektiert. Um diese Messung durchzuführen, wird der Cantilever vertikal der Probenoberfläche angenähert und anschließend wieder zurückgezogen. Während der Annäherung lassen sich die Auslenkung, die Amplitude oder die Phase messen.

Die Phasen der spektroskopischen Messung lassen sich wie folgt beschreiben (Abb. 37):

Der Cantilever nähert sich der Oberfläche. Jetzt sind die Kräfte, die wirken können, noch so gering, dass sie keinen Einfluss auf die Spitze haben. Eine Auslenkung wird nicht detektiert. Bei weiterer Annäherung nehmen anziehende Kräfte (Van-der-Waals-Kräfte, Kapillarkräfte) zu und an einem Punkt übersteigen sie die Federkraft des Cantilevers. Die Spitze wird nach unten ausgelenkt und tritt in Kontakt mit der Probenoberfläche. Im weiteren Verlauf bleibt die Spitze in Kontakt mit der Oberfläche, während sich der Cantilever weiter absenkt. Die Folge ist eine weitere Auslenkung der Spitze und eine Zunahme der abstoßenden Kräfte. Wird der Cantilever von der Oberfläche zurückgezogen, bleibt die Spitze aufgrund von Adhäsion zunächst noch in Kontakt mit der Oberfläche und der Cantilever wird nach unten ausgelenkt. Übersteigt die Federkraft des Cantilevers die Adhäsionskräfte, löst sich die Spitze von der Oberfläche^[95].

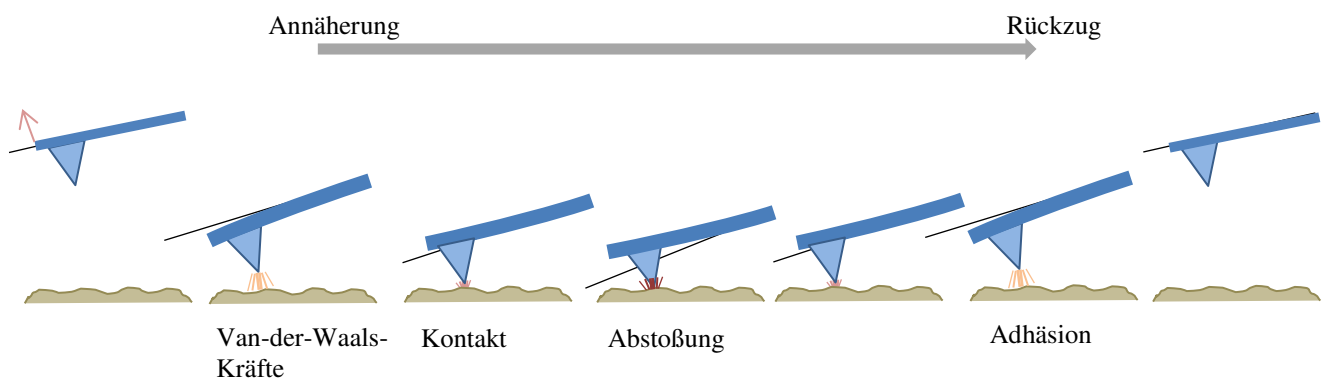


Abb. 37: Schematische Darstellung der Spitzenbewegung während eines Kraft-Experiments, nach ^[95].

Die bei der Messung entstehenden Kraftkurven für harte Oberflächen (Glas, Metall) lassen sich wie folgt darstellen (Abb. 38):

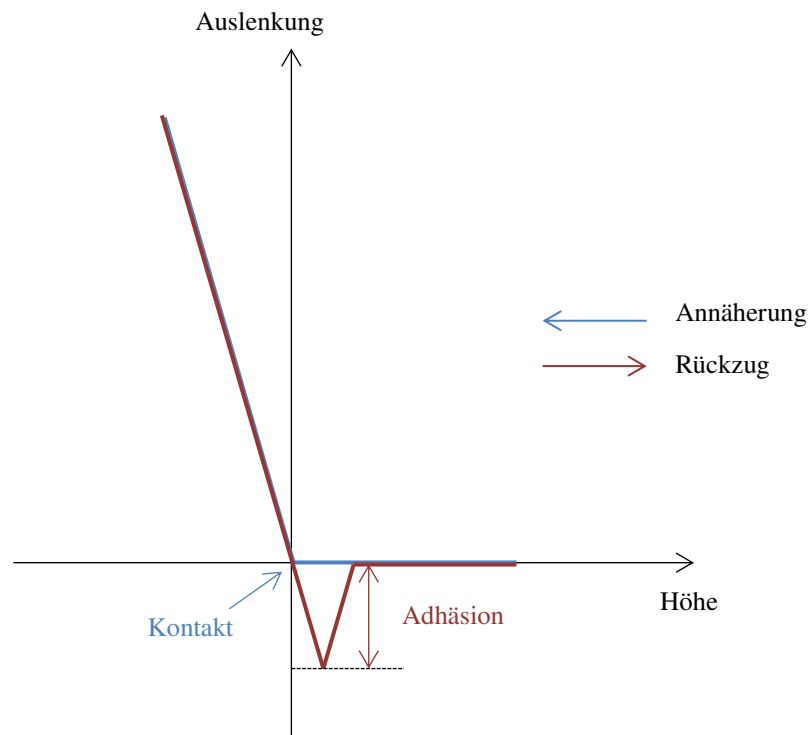


Abb. 38: Vereinfachte schematische Darstellung der Kraftkurven, nach ^[95].

Aus den Daten der Höhe und der vertikalen Durchbiegung des Cantilevers lassen sich die korrigierte Höhe, die anfängliche elastische Kraftkonstante und die aufgewendete Eindrückarbeit berechnen. Dazu wird die gemessene Höhe mit dem Produkt aus vertikaler Durchbiegung und Spitzenempfindlichkeit korrigiert:

$$h_{\text{kor}} = h + q \cdot S \quad (30)$$

Mit der korrigierten Höhe h_{kor} , der gemessenen Höhe h , der vertikalen Durchbiegung q und der Spitzenempfindlichkeit S .

Die Darstellung wechselwirkender Kräfte führt zu einem besseren Verständnis von biologischen und physikalischen Prozessen bis hin zur molekularen Ebene.

2.6.4 UV / Vis-Spektroskopie

Die UV / Vis-Spektroskopie dient unter anderem dem Nachweis von Farbstoffen. Der Bereich des sichtbaren Lichts (Vis) liegt für das menschliche Auge im Bereich von ca. 400 nm – 800 nm. An diesen Bereich schließen sich direkt der UV- bzw. der IR-Bereich an. Die Wellenlänge λ [nm] ist mit der Frequenz ν [s⁻¹] über folgende Gleichung verbunden:

$$\lambda \cdot \nu = c \quad (31)$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ($\sim 2,998 \cdot 10^{10}$ cm · s⁻¹).

Die Energie eines Lichtquants wird beschrieben durch:

$$E = h \cdot \nu \quad (32)$$

h beschreibt das Plancksche Wirkungsquantum ($\sim 6,63 \cdot 10^{-34}$ Js).

Die Frequenz wird üblicherweise durch die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] ersetzt. Somit ergibt sich

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (33)$$

Mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie lässt sich bestimmen, wie hoch das wellenlängen-abhängige Transmissionsvermögen T (Lichtdurchlässigkeit) einer Probe ist.

Die Transmission T ist definiert als der Bruchteil I der einfallenden Strahlung I_0 , der von der Lösung durchgelassen wird ^[102]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (34)$$

Als Transmissionsgrad T wird diese ebenfalls in % ausgedrückt ^[102]:

$$T[\%] = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad (35)$$

Die Extinktion E wird durch folgende Gleichung definiert ^[102]:

$$E = -\log_{10} T = \log \frac{I_0}{I} \quad (36)$$

Bouguer (1729) und Lambert (1760) fanden heraus, dass die Abnahme der Lichtintensität I_0 durch ein klares Medium mit der Konzentration c proportional zur jeweiligen Intensität I und zur durchlaufenden Schichtdicke d ist (Bouguer-Lambert-Gesetz) ^[103].

$$I_0 \sim I \cdot d \quad (37)$$

Daraus entwickelt sich das Lambert-Beersche Gesetz, dass die Absorption A bzw. Extinktion E definiert (Abb. 39):

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (38)$$

Mit dem Extinktionskoeffizienten ε .

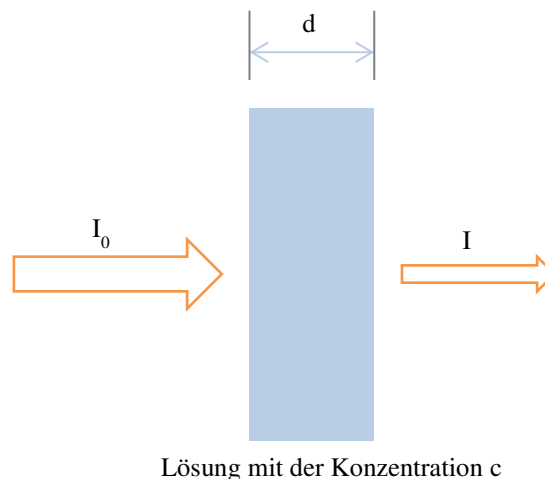


Abb. 39: Abnahme der Lichtintensität, nach ^[102].

Voraussetzung für diese Art der Spektroskopie sind bestimmte Bedingungen ^[102, 103]. Das eingestrahlte Licht muss monochromatisch und kollimiert sein. Die absorbierenden Moleküle sollten homogen in einer verdünnten Lösung verteilt sein und Streuung und Reflexion sollten ausgeschlossen werden, denn diese führen ebenfalls zu einer Verminderung der Lichtintensität.

2.6.5 Neutraler Salzsprühtest (NSS)

Die Untersuchungen mit neutralen Salzsprühtests (NSS) werden nach DIN EN ISO 9227 in einem nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditierten Korrosionsprüflabor des Fraunhofer-Instituts für Fertigungstechnik und Angewandter Materialforschung (IFAM) in Bremen durchgeführt.

Die Norm DIN EN ISO 9227 „beschreibt ein Verfahren, mit dem vergleichend geprüft werden kann, ob die Qualität eines metallischen Werkstoffes, mit oder ohne Korrosionsschutz, beibehalten wird“^[104]. Da sich die Werkstoffe während der Prüfung der Korrosionsbeständigkeit anders verhalten können als in der Praxis, spiegeln die Testbedingungen nicht alle Realbedingungen wider. Die Ergebnisse sind für vergleichende Aussagen jedoch gut geeignet.

Die Salzsprühnebelprüfungen sind als Korrosionsschutzprüfung generell geeignet. Sie dienen der schnellen Ermittlung von Schwachstellen, Poren oder Schäden in organischen und anorganischen Beschichtungen oder Überzügen. Zudem können sie zur Qualitätskontrolle eingesetzt werden. Dabei werden Proben verglichen, die mit der gleichen Beschichtung oder Überzug versehen sind. Das Langzeitverhalten verschiedener Überzugssysteme kann mit dieser Methode nicht verglichen werden, da sich die Korrosionsbeanspruchung der Prüfung zu sehr von der in der Praxis unterscheidet^[104].

Die neutrale Salzsprühnebelprüfung ist ein Prüfverfahren, bei dem eine 5%-ige NaCl-Lösung (pH = 6,5 - 7,2) unter festgelegten Bedingungen versprüht wird. Sie wird insbesondere für Metalle und deren Legierungen, Metallüberzüge, Umwandlungsschichten, anodische Oxidschichten und organische Beschichtungen auf metallischen Werkstoffen eingesetzt^[104].

Die Belastungsdauer der Proben im neutralen Salzsprühtest beträgt 720 Stunden, die Proben werden dabei in der Salzsprühkammer hängend gelagert.

2.6.6 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) spielt eine immer wichtigere Rolle in der grundlegenden und angewandten Elektrochemie. Sie ist die Methode der Wahl, wenn es darum geht, ein System in seinem elektrischen Verhalten zu charakterisieren und zu beurteilen^[105].

Impedanz kommt von dem lateinischen Wort „impedere“ und bedeutet hemmen oder hindern. Sie beschreibt den Widerstand des Wechselstroms. In der Impedanzspektroskopie wird mit

sinusförmiger Wechsellspannung kleiner Amplitude in einem weiten Frequenzbereich gearbeitet ^[106]. An ein zu untersuchendes, elektrochemisches System, welches fest oder flüssig, ionisch, halbleitend oder gemischt elektronisch-ionisch sein kann ^[105], wird eine Wechsellspannung angelegt. Die Frequenz wird variiert und die frequenzabhängige Impedanz des Systems wird ermittelt. Anschließend wird das System durch ein Ersatzschaltbild beschrieben. Dieses besteht aus Reihen- und Parallelschaltungen von Impedanzelementen (z.B. Kondensatoren, ohmsche Widerstände). Da in elektrochemischen Systemen Diffusion an der Grenzfläche ebenfalls üblich ist, wird ein Warburg-Element eingeführt ^[107]. Die Theorie dazu wurde 1899 von *Warburg* beschrieben ^[108] und von *Neumann* experimentell bestätigt ^[109]. Es wird dann eingesetzt, wenn die Ladungsübertragung des Systems durch einen molekularen Diffusionsmechanismus bestimmt wird. Dieses Phänomen, wird auch als „anormales Diffusionsverhalten“ bezeichnet ^[110]. Sind die Elemente korrekt angeordnet, zeigt das Ersatzschaltbild das gleiche Verhalten wie das elektrochemische System ^[106].

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie kann verwendet werden, um Korrosionserscheinungen und Korrosionsinhibitoren ^[111] zu beurteilen oder Mechanismen der Metallauflösung ^[111, 112] zu erklären.

3. Experimenteller Teil

Für die Darstellung funktionalisierter Metall-Komposit- und Lackschichten werden Nanokapseln, die mit einem der Funktionalisierung entsprechenden Agens gefüllt sind, benötigt. Dabei kann je nach Anwendung die Kapselart (öl-, wasser-, wirkstoffgefüllt) als auch die Art der Integration in die Oberfläche variiert werden. Die Nanokapseln, die hier für die Metall-Kompositschicht verwendet werden, sind ölgefüllt und sollen die Oberfläche dahingehend funktionalisieren, bei Beschädigung Reibung zu vermindern. Die Kapseln für die funktionalisierte Lackschicht enthalten Korrosionsschutzinhibitoren. Sie sollen bei einem Kratzer die Korrosion des Metalls durch Aushärtung des Inhibitors verhindern. Umgangssprachlich hat sich hierfür der Begriff der „Selbsteheilung von Metallen“ in den letzten Jahren durchgesetzt. Diese Kapseln werden im Rahmen eines EU-CORNET-Projekts synthetisiert, in einen Primer eingebracht und auf ihre Wirksamkeit untersucht.

3.1 Synthese von Nanokapseln für die Metall-Kompositschicht

3.1.1 Synthese von ölgefüllten Nanokapseln

Die ölgefüllten Nanokapseln werden über eine spontane Emulgierung (Ouzo-Effekt; Kap. 2.3.1) dargestellt.

Als Ausgangsbasis für alle weiteren Versuche und Optimierungen dient folgende Synthese (Standard-Ansatz). Für den Ansatz werden eine wässrige Phase und eine Ölphase hergestellt. Zunächst wird die Ölphase vorbereitet. Dazu werden 26 ml absoluter Ethanol, der mit wasserfreier 37-%iger HCl auf pH = 4 - 5 eingestellt wird, mit 1,6 g Miglyol 812 10 Minuten lang gerührt. Anschließend werden 0,3 ml n-Butylcyanoacrylat (n-BCA) hinzugefügt und nochmals 5 Minuten lang gerührt. Die wässrige Phase besteht aus 100 ml einer 0,5%-igen wässrigen Synperonic PE/F68- bzw. Lutrol F68-Lösung. Die Ölphase wird unter Rühren mit Hilfe eines Tropftrichters langsam in die wässrige Phase getropft. Nach Abschluss wird die gesamte Dispersion noch für weitere 30 - 60 Minuten gerührt. Dann wird die Dispersion mit 25 ml Cyclohexan ausgeschüttelt. Das überschüssige Öl wird mit dem Cyclohexan abgetrennt.

Diese Synthese dient als Grundlage für die in der Galvanik verwendeten und die mit Korrosionsinhibitor gefüllten Kapseln. Der Ansatz lässt sich für die verschiedenen Anwendungen hochskalieren.

Für den Einsatz in der Galvanik (Kap. 3.5.1) wird die 3-fache Menge hergestellt. Zusätzlich wird das Miglyol 812 mit ca. 0,013 g Sudanblau angefärbt. Das hat den Vorteil, dass eine mögliche Zersetzung der Kapseln in der Galvaniklösung sofort erkannt werden kann. Außerdem soll die Farbe in der galvanischen Schicht nachgewiesen werden. Nach dem Ausschütteln mit Cyclohexan wird die Dispersion noch über Nacht im Scheidetrichter belassen, damit sich eventuelle Ölreste noch abscheiden können, die sonst die Galvanik behindern.

3.1.2 Kationische Nanokapseln mit Benzalkoniumchlorid

Eine Überlegung ist, Benzalkoniumchlorid als kationisches Tensid zur Kapselherstellung zu verwenden.

Die kationischen Nanokapseln mit Benzalkoniumchlorid werden nach folgendem Ansatz hergestellt:

In der Ölphase werden 3,8 g Miglyol 812 und 0,006 g Sudanblau mit 52 ml absolutem angesäuertem Ethanol ($\text{pH} = 4 - 5$) versetzt und gerührt. Dann werden 0,6 ml n-BCA zugegeben und alles weiter gerührt. Die Ölphase wird in eine Mischung aus 120 ml 0,5%-iger wässriger Benzalkoniumchlorid-Lösung und 80 ml 0,5%-iger wässriger Synperonic PE/F68-Lösung getropft. Nach Abschluss des Vorgangs wird alles weitere 30 Minuten rühren gelassen. Die Dispersion wird dann mit 25 ml Cyclohexan ausgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen, um das restliche Öl komplett zu entfernen. Anschließend werden die Kapseln galvanisch in eine Nickelschicht integriert.

3.1.3 Kationische Nanokapseln mit Chitosan

Das Ziel dieser Synthese ist, eine in der Galvanik stabile Nanokapsel mit einem positiven Zeta-Potential zu erhalten. Dazu werden die ölgefüllten Nanokapseln nach der Synthese mit Chitosan ummantelt.

Die Nanokapseln mit der Chitosan-Ummantelung werden wie folgt dargestellt:

0,5% (w/w) Chitosan werden in 0,1 M Acetatpuffer, $\text{pH} = 4,65$ gelöst. 250 ml Standard-Kapseldispersion (ölgefüllte Nanokapseln) werden mit 80 ml 0,5%-iger wässriger Chitosanlösung versetzt und 60 Minuten gerührt.

Die Größenverteilungen sowie das Zeta-Potential der Kapseln mit und ohne Chitosan werden gemessen. Vor dem Einsatz in der Galvanik wird noch die Langzeitstabilität ermittelt.

3.2 Synthese von Nanokapseln für die funktionalisierte Lackschicht

Zur Verfügung stehen diverse vom Kooperationspartner zur Verfügung gestellte öl- bzw. wasserlösliche flüssige sowie feste Korrosionsschutzmittel. Diese werden eingehend auf ihre Verwendbarkeit in Nanokapseln getestet. Da sich die festen Korrosionsschutzmittel mittels spontaner Emulsion nicht verkapseln lassen, und die Ausbeute an w/w-Kapseln mit wasserlöslichem Inhibitor sehr gering ist, werden diese hier nicht weiter beschrieben.

Die flüssigen öllöslichen Korrosionsschutzmittel, die verwendet werden, sind:

- Rewocoros AC 101
- Rewocoros AC 28
- Additive G50.

3.2.1 Nanokapseln mit Rewocoros AC 101

Rewocoros AC 101 kann nicht direkt für eine Synthese genutzt werden, da es einen pH-Wert von 10 besitzt und somit zur vorzeitigen Polymerisierung des n-BCA führt. Für diesen Ansatz werden zunächst 0,4 g Rewocoros AC 101 mit 2 g Miglyol 812, nach vorheriger Ansäuerung des Inhibitors auf einen pH-Wert von 5 vermischt. Anschließend werden 26 ml angesäuertes Ethanol und 0,4 ml n-BCA hinzugegeben und für weitere 5 Minuten gerührt. Die so hergestellte Ölphase wird langsam in 100 ml einer 0,5%-igen wässrigen Lutrol F68-Lösung getropft. Anschließend wird noch weitere 30 Minuten gerührt. Die Dispersion mit 25 ml Cyclohexan ausgeschüttelt und für zwei Stunden im Schütteltrichter belassen. Das überschüssige Miglyol 812, in dem auch Rewocoros AC 101 gelöst ist, wird abgetrennt.

3.2.2 Nanokapseln mit Rewocoros AC 28

Das Rewocoros AC 28 kann ebenfalls nicht direkt für eine Synthese genutzt werden, da es einen pH-Wert von 10 besitzt. Für die Ölphase werden zunächst 2 ml Miglyol 812 mit 0,8 ml Rewocoros AC 28 gerührt. Anschließend werden 26 ml absoluter Ethanol zugegeben, alles weiterhin gerührt und der pH-Wert kontrolliert. Es wird so viel 37%-ige HCl zugegeben, bis

der pH-Wert bei 4,7 liegt. Dann wird 0,4 ml n-BCA hinzugegeben und nochmals kurz gerührt. Die organische Phase wird langsam zu 100 ml der 0,5%-igen wässrigen Lutrol F68-Lösung getropft. Danach wird die Emulsion noch weitere 30 Minuten weiter gerührt. Anschließend wird die Dispersion mit 25 ml Cyclohexan ausgeschüttelt und für zwei Stunden im Schütteltrichter belassen. Das überschüssige Miglyol 812, in dem auch Rewocoros AC 28 gelöst ist, wird abgetrennt.

Da der Hersteller des Produkts angibt, der Korrosionsschutz sei nur im alkalischen Bereich gegeben, wird für 24 Stunden eine Dialyse durchgeführt, um den pH-Wert wieder anzuheben. Dazu wird die Probe in einen Dialyseschlauch gegeben. Die Dialyse findet in dest. Wasser statt, das anfangs jede Stunde gewechselt wird.

In weiteren Ansätzen wird 4 ml Rewocoros AC 28 ohne Zusatz von Miglyol 812 eingekapselt. Dazu wird es mit 26 ml absolutem Ethanol gerührt und mit 37%-iger HCl auf pH = 4 - 5 gebracht. Anschließend werden 0,4 ml n-BCA hinzugefügt und erneut kurz gerührt. Die so dargestellte organische Phase wird langsam zu 100 ml der 0,5%-igen wässrigen Lutrol F68-Lösung getropft und alles weiterhin für 30 Minuten gerührt.

Die Dispersion wird mit 25 ml Cyclohexan ausgeschüttelt. Nach zwei Stunden wird die organische Phase abgetrennt und die Dispersion für 24 Stunden einer Dialyse unterzogen. Dazu wird die Probe in einen Dialyseschlauch gegeben. Die Dialyse findet in dest. Wasser statt, das anfangs jede Stunde gewechselt wird.

3.2.3 Nanokapseln mit Additive G50

Die Ölphase aus dem Standard-Ansatz (Kap. 3.1.1) wird dahingehend verändert, dass zunächst 2 ml Miglyol mit 0,65 ml Additive G50 vermischt werden. Dann werden 24 ml angesäuertes absolutes Ethanol (pH = 4,5) zugegeben und alles nochmal verrührt. Anschließend werden 0,3 ml n-BCA unter Rühren zugegeben. Die Ölphase wird zu 100 ml 0,5%-iger wässriger Lutrol F68-Lösung getropft. Nach weiteren 30 Minuten des Rührens wird die Dispersion mit 25 ml Cyclohexan ausgeschüttelt.

In den nächsten Synthesen wird das Miglyol 812 / Additive G50 – Verhältnis verändert, um die maximal mögliche Menge an Additive G50 einzukapseln. Die beiden Komponenten werden im Massen-Verhältnis 2:1 eingesetzt. Die Synthese läuft ab, wie oben beschrieben, jedoch werden 1,6 g Miglyol 812 mit 0,8 g Additive G50 vermischt.

Um für die Impedanzmessungen eine ausreichend hohe Wirkstoffkonzentration zu erreichen, wird die Probe aufkonzentriert. Dazu werden die Ansätze auf 1,0 l hochskaliert und danach auf

¼ des Volumens eingeengt. Dies geschieht auf dem Heizrührer bei 50 °C und unter ständigem Rühren, um die Kapseln nicht zu zerstören.

Da das Additive G50 hochviskos ist und das Miglyol 812 auch eine gewisse Viskosität aufweist, wird letzteres durch niedrigviskoses Lackleinöl ersetzt. Dadurch wird die Viskosität herabgesetzt und die Kapselbildung erleichtert. In diversen Synthesen wird hier ebenfalls das optimale Verhältnis von Lackleinöl und Additive G50 ermittelt. Da Lackleinöl nicht in Ethanol löslich ist, wird für diese Synthesen absolutes Isopropanol verwendet, der ebenfalls mit konzentrierter HCl auf einen pH-Wert von 4 - 5 eingestellt wird.

Angelehnt an die optimierte Synthese (Kap. 3.2.3) zur Verkapselung von Additive G50 mit Miglyol 812 wird zunächst dieser Ansatz verwendet. Der Korrosionsinhibitor Additive G50 wird hier im Verhältnis 1:2 mit Lackleinöl vermischt und zur Kapselsynthese verwendet.

Anschließend wird das Verhältnis von Additive G50 zu Lackleinöl optimiert, um die Konzentration an Additive G50 weiter zu erhöhen. Dazu wird Additive G50 im Verhältnis 1:1 mit Lackleinöl (1,6 ml) vermischt. Diese werden unter Rühren zu 30 ml angesäuertem absolutem Isopropanol gegeben und mit 0,4 ml n-BCA versetzt. Diese organische Phase wird zu 100 ml 0,5%-iger wässriger Lutrol F68-Lösung getropft. Nach Abschluss dieses Vorgangs wird die Dispersion noch weitere 30 Minuten gerührt und dann mit 25 ml Cyclohexan ausgeschüttelt.

Um den Anteil an Additive G50 weiter zu erhöhen, werden 2,4 ml Additive G50 mit 1,6 ml Lackleinöl gemischt und die Synthese wird wie oben beschrieben durchgeführt.

3.3 Methoden zur Charakterisierung von Nanokapseln

3.3.1 Größenbestimmung

3.3.1.1 Größenbestimmung mittels Dunkelfeldmikroskopie

Mit der Darstellung der Nanokapseln geht eine Größenbestimmung einher. Dazu werden hydrophobe Glasoberflächen benötigt. Die hydrophoben Glasoberflächen spielen eine wichtige Rolle bei der Größenbestimmung der Nanokapseln mittels Dunkelfeldmikroskopie. Sie werden verwendet, um die Brownsche Partikelbewegung möglichst wenig durch die Glasoberflächen zu beeinflussen. Die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und den Glasoberflächen werden so minimiert ^[113].

Die hydrophoben Glasflächen werden einmalig selber präpariert und sind dann mehrfach verwendbar. Um Deckgläser und Objektträger hydrophob zu beschichten, werden diese zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt, getrocknet und evtl. anhaftender Staub mit Druckluft entfernt. Unter Stickstoffatmosphäre werden die Gläser mit Trichlorooctadecylsilan benetzt. Über Nacht wird die Stickstoffatmosphäre langsam durch Luft ausgetauscht. Dabei wird der Dichlorooctadecylsilylrest unter Abscheidung von HCl kovalent an die Glasoberfläche gebunden. Zum Schluss werden die Gläser mit n-Hexan gereinigt.

Die Vorbereitung der Probe für die Dunkelfeldmikroskopie erfolgt ebenfalls immer nach dem gleichen Prinzip. Um die Nanokapseln mit dem Dunkelfeldmikroskop untersuchen zu können, muss die Dispersion verdünnt werden. Die verdünnte Dispersion wird dann auf einen hydrophob beschichteten Objektträger gegeben und mit einem beschichteten Deckglas abgedeckt. Das Deckglas wird mit Gewichten beschwert und an den Rändern mit geschmolzenem Wachs versiegelt. Somit wird eine konstante Schichtdicke gewährleistet. Außerdem werden die Wasserverdunstung und eine damit einhergehende Drift der Kapseln verhindert. Die so vorbereitete Probe wird unter das Dunkelfeldmikroskop gelegt. Dann wird ein Tropfen Immersionsöl zwischen Kondensor und Objektträger getropft. Das Immersionsöl verhindert Interferenzerscheinungen, die aufgrund der verschiedenen Brechungsindizes entstehen könnten.

Die Größenverteilung wird mit Hilfe des im Arbeitskreis geschriebenen Programms ANT2013 ^[14] bestimmt. Die Probe wird durch ein Leitz PI40 0.65-Objektiv betrachtet. Die CCD-Kamera nimmt 300 Bilder / Sequenz auf, die Mindestanzahl der Schritte, mit der ein gefundener Partikel ins Histogramm aufgenommen wird, beträgt 99. Der Helligkeitsschwellenwert, damit ein Pixel als zu einem Partikel gehörig erkannt wird, beträgt 135 - 140. Wird ein Pixel so erkannt sucht das Programm weitere Pixel in der Umgebung um sie dann zu einem Partikel zusammenzufassen. Temperatur und Schichtdicke können variieren und werden vor jeder Messung bestimmt. Aus den aufgenommenen Spurdaten wird für jeden gefundenen Partikel das mittlere Geschwindigkeitsquadrat berechnet. Mit Hilfe der Gleichung (24) (Kap. 2.6.1) wird der hydrodynamische Radius jedes einzelnen Partikels berechnet. In einem Histogramm wird anschließend die absolute Anzahl gegen den hydrodynamischen Radius aufgetragen.

3.3.1.2 Größenbestimmung mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS)

Der Zetasizer NanoZS (633 nm Laser) der Firma Malvern wird zur Größenbestimmung verwendet. Als Material wird Polystyrol-Latex mit einem refraktiven Index (RI) von 1,590 ausgewählt. Dieser wird benötigt, um die Verteilung von einer konzentrationsabhängigen in eine volumen- oder zahlenabhängige umzurechnen. Das Dispersionsmittel ist „Wasser“ bei einer Temperatur von 25 °C. Das Kalkulationsmodell wird nach „Mark-Houwink“ berechnet. Dies erlaubt die Berechnung des Molekulargewichts. Dabei wird für das Dispersionsmittel und die Probe die gleiche Viskosität angenommen.

3.3.2 Bestimmung des Zeta-Potentials

Mit dem Zetasizer NanoZS (633 nm Laser) der Firma Malvern wird ebenfalls die Bestimmung des Zeta-Potentials vorgenommen.

Als Material wird Polystyrol-Latex mit einem refraktiven Index (RI) von 1,590 ausgewählt. Dieser wird benötigt, um die Verteilung von einer konzentrationsabhängigen in eine volumen- oder zahlenabhängige umzurechnen. Das Dispersionsmittel ist Wasser bei einer Temperatur von 25 °C. Das Kalkulationsmodell erfolgt nach „Smoluchowski“, wobei für das Dispersionsmittel die gleiche Viskosität wie die der Probe angenommen wird.

3.3.3 Oberflächenabtastung mit dem AFM

Die Messungen mit dem AFM-Gerät der Firma JPK werden immer im Intermittent Contact (Air) durchgeführt.

Zunächst wird die Resonanzfrequenz des Cantilevers gesucht, um später den geeigneten Setpoint für die Messung auswählen zu können. Dazu wird eine Targetamplitude von 2,0 V eingestellt. Um den Cantilever abzustimmen, wird ein Modus eingestellt, in dem die Frequenzkurve kontinuierlich wiederholt wird. Das Maximum der Frequenzkurve wird ausgewählt und der Bereich vergrößert dargestellt. Jetzt wird die Kurve der Phasenverschiebung eingeblendet. Diese Kurve wird so verschoben, dass sie sich auf der linken Seite der Frequenz-Kurve mit dieser bei einem Wert von 1,8 mV schneidet. Der Setpoint wird im Bereich von 1,2 - 1,4 mV gesetzt.

Dann werden in der Software folgende Werte als Standardwerte eingegeben:

IGain: 50 Hz; PGain: 0,025; Line Rate: 0,5 Hz; Auflösung: 1024x1024.

Je nach Probe werden diese Einstellungen noch verändert und während der Messung nachjustiert.

Für die Eindrückexperimente wird der Cantilever an der zu untersuchende Stelle positioniert. Dann wird in dem Feld „Z Scan End“ der Wert $-0.3\ \mu\text{m}$ eingegeben. Der Cantilever wird an der gewünschten Stelle also um 300 nm abgesenkt und wieder in die Ausgangsposition zurückgezogen.

Die hergestellten galvanischen Schichten werden mit dem AFM untersucht. Außerdem wird eine Kapseldispersion, die zur Funktionalisierung der Lackschicht dient, mit dem AFM abgetastet. Dazu wird direkt nach der Kapselsynthese wird ein Tropfen Dispersion auf einen Objektträger gegeben und eingetrocknet. Anschließend wird ein wenig Wasser auf das Material gegeben, damit etwas davon ausgeschwemmt wird. Erneut wird alles eingetrocknet. Die so vorbereitete Probe wird unter dem AFM untersucht.

3.4 Herstellung funktioneller Schichten

3.4.1 Galvanische Beschichtung von Oberflächen

Ausgehend von der Idee, Nanokapseln galvanisch in Oberflächen zu implementieren, wird zunächst die galvanische Beschichtung von Oberflächen durchgeführt.

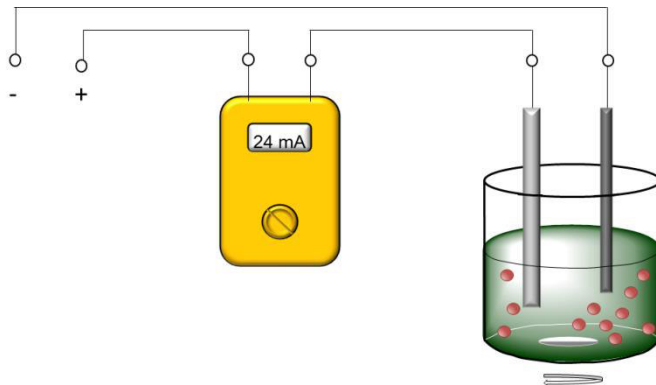
In 300 ml Wasser werden 30 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 60 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 9 g Borsäure, 0,6 Na-Saccharin und 0,15 g Synperonic PE/F68 gelöst und auf $50\ ^\circ\text{C}$ temperiert.

Für die galvanische Beschichtung werden Messinghullzellenbleche verwendet, deren Rückseite mit Abdecklack versiegelt wird. Zum Entfetten werden die Vorderseiten mit Wiener Kalk poliert und mit dest. H_2O abgespült. Die Galvanik wird bei 24 mA, 2 V und einer Temperatur von $40 - 70\ ^\circ\text{C}$ durchgeführt. Zusätzlich wird darauf geachtet, dass der pH-Wert des galvanischen Bades unter 4,7 liegt.

Die Messingbleche werden 30 bzw. 60 Minuten galvanisch beschichtet und die Oberflächen anschließend mit dem AFM (Kap. 3.3.3) untersucht. Außerdem wird die Oberfläche eines gereinigten Messinghullzellenblechs abgetastet.

Strom und Spannung werden während der Beschichtung ebenfalls gemessen.

a)



b)



Abb. 40: a) Schematischer und b) Laboraufbau der Galvanik.

3.4.2 Strom-Spannungs-Kurven

Während mehrerer galvanischer Beschichtungen werden Strom und Spannung gemessen. Dazu werden ein Voltmeter und ein Amperemeter verwendet. Das Schaltbild zu dieser Messung lässt sich wie folgt darstellen:

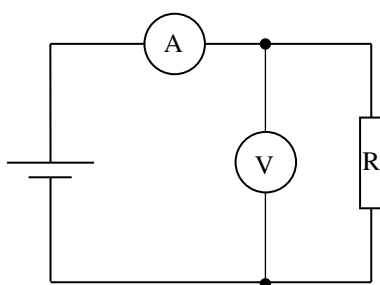


Abb. 41: Schaltbild zur Strom- und Spannungsmessung.

Die Spannungsmessung erfolgt parallel zur Galvanik (Verbraucher = R).

Die Messung erfolgt in der ersten Minute alle 25 Sekunden, danach jede weitere Minute bis zu 60 Minuten.

3.4.3 Passivierung

Um festzustellen, wie die abgeschiedene Nickelschicht von der Unterseite beschaffen ist und um die Eigenspannung darzustellen, kann eine Passivierung vorgenommen werden. Dazu muss die Messingoberfläche vor der galvanischen Beschichtung so behandelt werden, dass die Nickelschicht sich nicht fest mit der Oberfläche verbindet.

Für die Passivierung wird eine 10%-ige Kaliumdichromat-Lösung ($K_2Cr_2O_7$) angesetzt. Das mit Wiener Kalk gereinigte Messingblech wird für 10 Sekunden in die Lösung gehalten und anschließend mit Wasser kurz abgespült. Dann wird das Blech mit Nickel galvanisch beschichtet. Nach der Beschichtung wird nochmals mit Wasser abgespült. Das Messing wird gebogen, um die Nickelschicht zu lösen.

3.5 Oberflächenfunktionalisierung mit Nanokapseln

3.5.1 Funktionalisierung durch galvanische Beschichtung

Das optimierte Nickelbad wird geringfügig angepasst, da durch die Nanopartikel eine weitere Komponente hinzugefügt wird. Um die Oberfläche mit Nanopartikeln ausreichend beschichten zu können, wird eine relativ hohe Konzentration an Nanokapseln im Nickelbad benötigt. Bei der Optimierung der Nanokapseln für die galvanische Beschichtung ist im Besonderen darauf zu achten, dass die hohe Salzkonzentration nicht die Kapselwände durch osmotische Belastung zerstört. Zielführend ist ein Ansatz mit folgender Zusammensetzung:

In 100 ml Wasser werden 30 g $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 60 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 9 g Borsäure, 0,6 Na-Saccharin und 0,15 g Synperonic PE/F68 gelöst. Zusätzlich werden 200 ml mit Chitosan ummantelter Standard-Kapseldispersion, deren Ölphase mit Sudanblau angefärbt ist, hinzugegeben (Kap. 3.1.3) und auf 50 °C temperiert. Der Farbstoff soll später in der galvanischen Schicht mittels UV / Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden. Außerdem ist er ein Indikator dafür, dass die Kapseln während der Galvanik intakt bleiben und sich nicht unter den verschärften Bedingungen (hohe Temperatur, pH-Wert ~ 4, hohe Salzfracht) im Nickelbad zersetzen. Im Falle einer Zerstörung der Kapseln bildet sich auf der grünen Nickellösung eine blaue Ölschicht, die sehr gut zu erkennen ist. Die Konzentration an Nickel ist hier genauso groß, wie bei dem in Kap. 3.4.1 beschriebenen optimierten galvanischem Bad.

Nachdem sich alle Salze aufgelöst haben, wird die Galvanik bei 24 mA, 2 V und einer Temperatur von 40 - 70 °C durchgeführt. Die Messingbleche werden 30 bzw. 60 Minuten

galvanisch beschichtet und die Oberflächen anschließend mit dem AFM (Kap. 3.3.3) untersucht.

Abbildung 42 veranschaulicht die entstehende funktionalisierte galvanische Schicht.

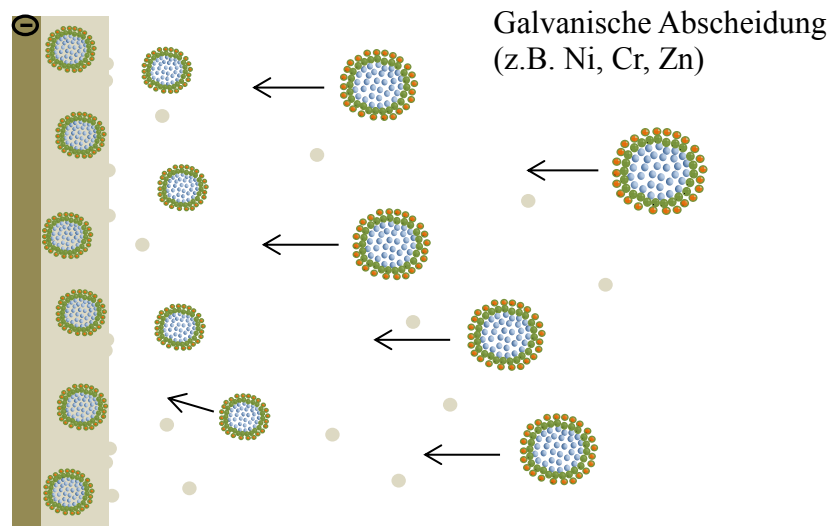


Abb. 42: Schematische Darstellung einer entstehenden funktionalisierten galvanischen Oberfläche.

3.5.2 Funktionalisierung durch Lack

Der zu untersuchende flüssige Inhibitor bzw. das Äquivalent an Rewocoros AC 28-Kapseln wird in eine Bayhydrol-Richtrezeptur (Tab. 2) eingearbeitet.

Tab. 2: Bayhydrol-Bindemittelsystem, nach ^[115].

| Komponente A | Standard [g] | Rewocoros AC 28 [g] |
|---|--------------|---------------------|
| Bayhydrol A 2227/1 | 30,00 | 30,00 |
| Surfnol 104 BC | 1,00 | 1,00 |
| Borchi Gen SN95 | 1,95 | 1,95 |
| Crenox R-KB-4 | 5,15 | 5,15 |
| Heucophos ZPA | 15,90 | 15,90 |
| N Rewocoros AC 28 (Festanteil Kapseldispersierung) | | 1,00 |
| Komponente B | | |
| Bayhydrol A 2227/1 | 14,05 | 14,05 |
| deionisiertes Wasser | 5,95 | 5,05 |

Die thermozyklisch-elektrolytische Beanspruchung der Systeme findet unter Einwirkung einer 1,0 M Harrison-Lösung bei einstündig-periodischen Zyklisierungen zwischen 20 °C und 70 °C statt.

3.6 Charakterisierung der galvanischen Schicht

Nachfolgend werden einige Experimente gezeigt, mit denen ein Nachweis der in der Metallschicht eingebetteten Nanokapseln möglich ist. In Abbildung 43 wird der Ablauf eines Kratzversuchs schematisch dargestellt.

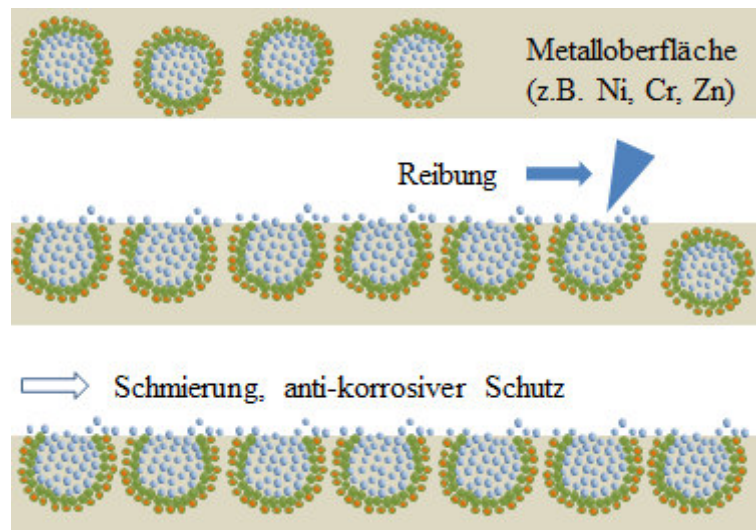


Abb. 43: Schematische Darstellung des Kratzversuchs zur Untersuchung der Oberflächenfunktionalisierung.

Da die in der Metalloberfläche eingebetteten Nanokapseln mit dem AFM nicht nachweisbar sind, ist so ein direkter Nachweis nicht möglich. Ein einfacher Kratzversuch soll die Funktionalisierung nachweisen. Die aufgerissenen Nanokapseln enthalten entweder einen Farb- oder Aromastoff, der freigesetzt wird. Im ersten Fall tritt eine Farbänderung in einem Lösungsmittel auf, im zweiten Fall wird der entsprechende Aromastoff freigesetzt. Eine weitere Möglichkeit des Nachweises besteht in der Stromumkehr des galvanischen Prozesses bzw. im Anätzen der galvanischen Schicht.

In beiden Fällen wird die Nickelschicht abgetragen und damit Nanokapseln freigelegt, die dann wieder mit dem AFM bzw. AFM-IR untersucht werden können.

3.6.1 Nanokapseln mit Farbstoff

Zunächst werden kationische Nanokapseln mit Chitosan hergestellt, die Sudanblau enthalten und galvanisch in die Oberfläche integriert werden (Kap. 3.5.1).

Die in den galvanischen Schichten enthaltenen Kapseln sollen mittels UV / Vis-Spektroskopie untersucht werden. Dazu wird die Probe wie folgt vorbereitet:

Die Schicht wird zunächst mit Aceton gereinigt. Dann wird sie in eine Petrischale gelegt, mit Aceton bedeckt und stehen gelassen. Von diesem Aceton wird eine Probe mittels UV / Vis untersucht. Anschließend wird die Probe mit einem Metallreißstift zerkratzt, um möglichst viele Risse und kleine Metallsplitter zu erhalten. Die Probe wird wieder mit Aceton bedeckt und stehen gelassen, damit sich die gesamte Farbe aus den zerstörten Kapseln in dem Aceton löst. Von diesem Aceton wird ebenfalls eine Probe mittels UV / Vis untersucht.

Als Blind- und Vergleichsproben werden reines Aceton sowie in Aceton gelöstes Sudanblau verwendet.

3.6.2 Nanokapseln mit Duftstoff

In die Kapseln wird der Duftstoff Limonen eingeschlossen. Nach der Herstellung der galvanischen Schicht wird diese zerkratzt. Wenn der Duftstoff in die Schicht integriert ist, kann man diesen sehr einfach und ohne Einsatz von Spektrometern sensorisch feststellen.

Die dreifache Menge des Standardansatzes wird für die Galvanik hergestellt (Kap. 3.1.1). Statt des Farbstoffs werden 2,8 g Limonen hinzugegeben und mit dem Miglyol 812 eingekapselt. 200 ml der Kapseldispersion werden für die Galvanik verwendet. Die galvanisch abgeschiedene Kompositschicht wird mit einem Metallreißstift zerkratzt.

3.6.3 Vernickelung mit Stromumkehr

Nach einer galvanischen Beschichtung wird die Nickelschicht wieder aufgelöst, indem der Prozess umgekehrt wird. Damit sollen die Nanokapseln wieder freigelegt werden. Die Schichten werden zunächst für 30 Minuten im galvanischen Bad bei 24,7 - 25,5 mA und 59 °C belassen. Die abgeschiedene Nickelschicht ist geschlossen, glatt und glänzend. Anschließend werden die Pole vertauscht. Nach 30 Sekunden wird der Prozess unterbrochen und die Schicht begutachtet. Eine andere Schicht wird für 2 Minuten dieser Prozedur unterzogen und dann ebenfalls betrachtet. Beide Schichten werden mit dem AFM untersucht.

3.6.4 Anätzen der galvanischen Schicht

Beim Anätzen wird die Nickelschicht abgetragen und damit Nanokapseln freigelegt, die dann mit dem AFM bzw. AFM-IR untersucht werden können. Dazu werden die galvanischen Schichten unterschiedlich lang mit 0,25 M Eisen(III)-chloridlösung angeätzt. Damit wird die Nickelschicht langsam aufgelöst. Es sollen die in der Schicht integrierten Kapseln halb freigelegt werden, um sie mittels AFM-IR nachzuweisen.

Die Schichten werden für 10 - 36 s in die Eisen(III)-chloridlösung getaucht und danach mit destilliertem Wasser abgespült und getrocknet. Anschließend werden sie mit dem AFM untersucht. Wenn eine halb freigelegte Kapsel gefunden wird, wird die Probe an Anasys Instruments zur weiteren Untersuchung mit dem AFM-IR geschickt.

3.7 Charakterisierung der Lackschicht

Der Nachweis des Korrosionsschutzes durch die sich im Lack befindenden mit Additive G50 gefüllten Nanokapseln erfolgt durch neutrale Salzsprühtests.

Die neutralen Salzsprühtests werden von Dr. Schreiner und Jill Nieradzick (Fraunhofer IFAM, Bremen) durchgeführt.

Dazu werden drei Proben vorbereitet:

- der reine Primer,
- Primer mit 5% Additive G50-Nanokapseln (Additive G50 : Miglyol 812 = 1:2; 10%ig),
- Primer mit 10% Additive G50-Nanokapseln (Additive G50 : Lackleinöl = 1:1; 3,2%ig).

Außerdem werden weitere Proben vorbereitet, die zusätzlich zwei verschiedene Arten von Nanocontainern enthalten. Diese werden am Materia Nova, Belgien, synthetisiert. Die Nanocontainer enthalten zum einen Zinkmolybdat und zum anderen Calciummolybdat ^[116, 117].

- Primer mit 10% Additive G50-Nanokapseln (Additive G50 : Lackleinöl = 1:1; 3,2%ig) und 1,5% Nanocontainern mit Calciummolybdat
- Primer mit 10% Additive G50-Nanokapseln (Additive G50 : Lackleinöl = 1:1; 3,2%ig) und 1,5% Nanocontainern mit Zinkmolybdat
- Primer mit Nanocontainern mit Calciummolybdat und Additive G50-Nanokapseln (von Dr. Wanner, Fraunhofer IPA, Stuttgart).

Alle Beschichtungen werden mit einer Klinge auf gestrahltem Stahl aufgetragen und für 48 Stunden bei 60 °C getrocknet. Anschließend wird den Proben mit einer Blechprüfmaschine eine definierte Verletzung von 6 mm zugefügt (Erichsen cupping). Nach der Verletzung wird der Heilung für 48 Stunden bei 60 °C Zeit gegeben, bevor die Proben für 120 Stunden in die Salzsprühkammer gegeben werden.

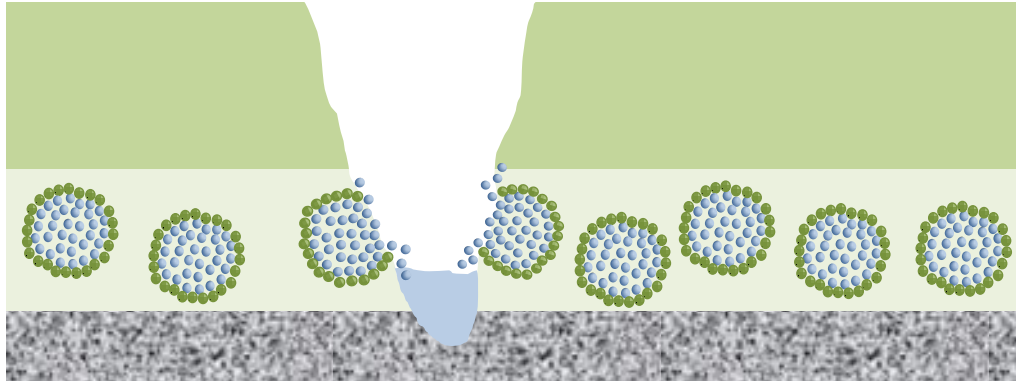


Abb. 44: Darstellung einer Lackschicht mit Verletzung und beginnender Heilung.

Da dieser Test ein optisches Ergebnis liefert, wird die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) zur genaueren Quantifizierung der Korrosion eingesetzt.

Die Kapseldispersionen mit einem Anteil von jeweils 10% Rewocoros AC 28 bzw. 10% Additive G50 werden an den Projektpartner Dr. Wanner (Fraunhofer IPA, Stuttgart) verschickt, der den Korrosionsschutz mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht. Die daraus resultierenden Daten wurden mir zur Interpretation zur Verfügung gestellt.

Nach der Aushärtung der durch die Nanokapseln funktionalisierten Oberfläche, wird die Beschichtung definiert bis zum Substrat verletzt. Anschließend wird eine definierte Fläche (mit Verletzung) thermozyklisch-elektrolytisch beansprucht und mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie nach 0, 21, 94 und 178 Stunden charakterisiert ^[115].

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Oberflächenfunktionalisierung

Oberflächen von Materialien sind ständig verschiedenen Umwelteinflüssen ausgesetzt. Durch diese Einflüsse werden besondere Anforderungen an die Oberflächen gestellt, die gezielt für die jeweiligen Bedürfnisse chemisch verändert werden können ^[9]. Im Folgenden wird gezeigt, dass Oberflächen sowohl durch galvanische Beschichtung funktionalisiert als auch durch Funktionalisierung eines Lacks vor Korrosion geschützt werden.

4.2 Ölgefüllte Nanokapseln

Um eine erfolgreiche Synthese der Nanokapseln nachzuweisen, wird ein Größenhistogramm der Probe erstellt. Dabei wird die Probe, wie in Kap. 3.3.1.1 beschrieben, vorbereitet und gemessen. Die Standardvariante der ölgefüllten Nanokapseln zeigt folgende Größenverteilung:

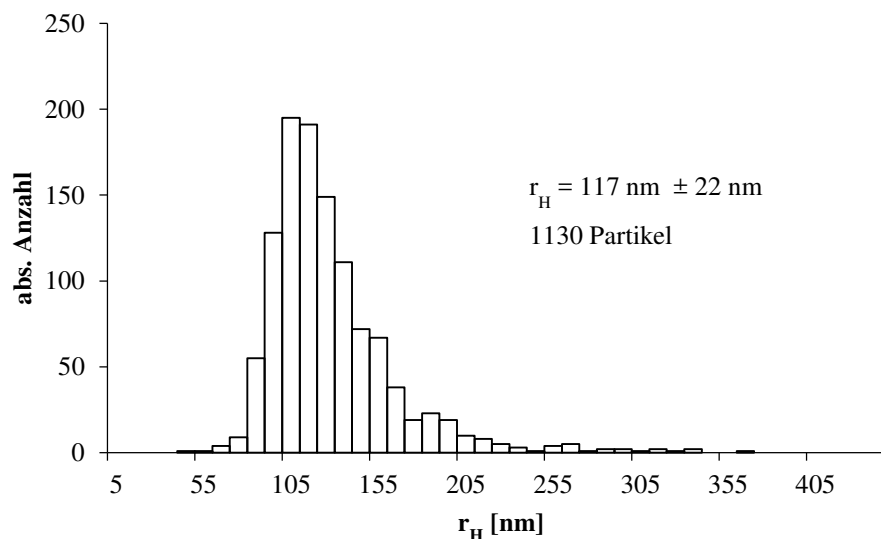


Abb. 45: Histogramm der ölgefüllten Standard-Nanokapseln.

Die Messung findet bei 21,5 °C und einer Schichtdicke von 4 µm statt.

In diesem Histogramm ist ein typischer Kurvenverlauf gut zu erkennen. Die linke Seite steigt steil an, während die rechte etwas flacher wieder abfällt. Die Verteilung entsteht durch den Vorgang der spontanen Emulgierung.

Um die Reproduzierbarkeit der Synthese zu verifizieren, werden weitere Kapselsynthesen mit anschließender Größenbestimmung durchgeführt. Ein weiterer Ansatz kommt zu folgendem Ergebnis:

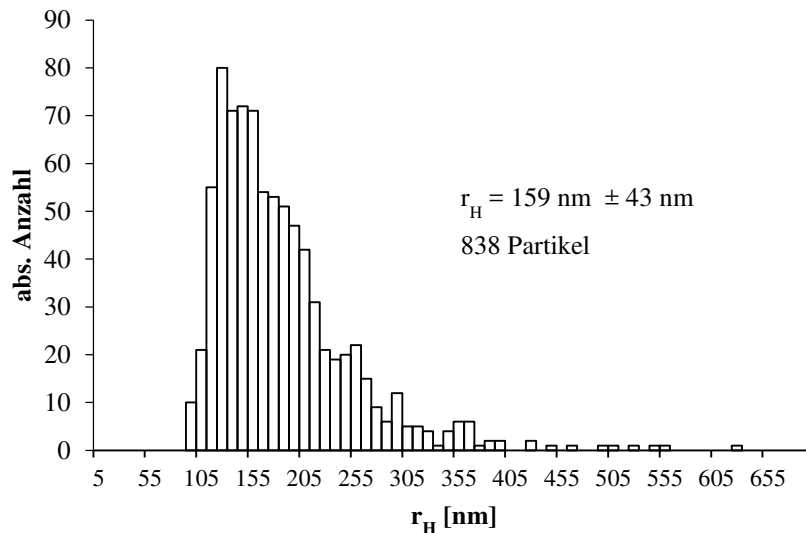


Abb. 46: Weiteres Histogramm der ölfüllten Standard-Nanokapseln aus den Versuchen zur Reproduzierbarkeit.

Der Kurvenverlauf des Histogramms ist ähnlich der oben gezeigten Kurve. Die Kurve ist zu größeren Partikeln verschoben und zeigt eine breitere Verteilung. Der Größenunterschied der gefundenen Partikel kann an unterschiedlichen Rühr- oder Tropfgeschwindigkeiten liegen.

Das vergleichende Experiment hat gezeigt, dass gleichmäßige Rühr- und Tropfgeschwindigkeiten für die Reproduzierbarkeit entscheidend sind. Dabei hat sich eine Tropfgeschwindigkeit von ca. 3 Tropfen/Sekunde und eine mittlere Rührgeschwindigkeit als optimal herausgestellt. Die hydrodynamischen Kapselradien variieren zwischen 120 nm und 160 nm.

Die Größenbestimmung der zweiten dargestellten Probe mittels DLS mit dem Zetasizer hat folgende Daten geliefert:

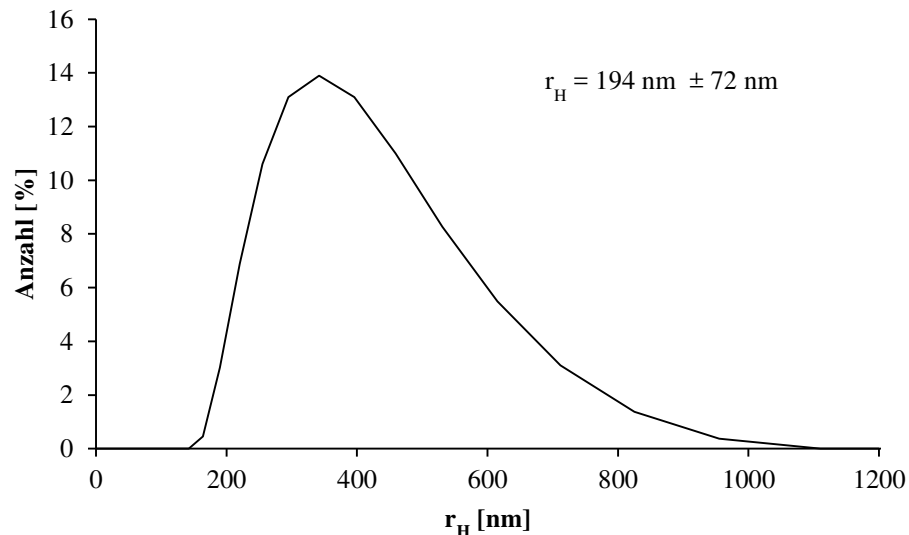


Abb. 47: Histogramm (DLS) der ölfüllten Nanokapseln.

Die beiden Methoden zur Größenbestimmung liefern unterschiedliche Werte und können nicht direkt miteinander verglichen werden.

Während die Größenbestimmung mit der Dunkelfeld-Methode eine zahlenbezogene Gewichtung zeigt, ist die mit dem DLS erstellte Kurve zu größeren Radien verschoben, da die Intensität der Streuung des Laserlichts bestimmt wird. Größere Partikel zeigen eine höhere Streuung und werden damit stärker gewichtet. Zusätzlich hat die Messung mittels DLS eine Schwäche bei Radien $< 200 \text{ nm}$. Hier ist die Bestimmung ungenau, weil die Partikel wenig Streustrahlung zeigen.

Das mit dem Zetasizer ermittelte Zeta-Potential der ölfüllten Standard-Nanokapseln erweist sich als negativ. Es beträgt $ZP = -37 \pm 7 \text{ mV}$.

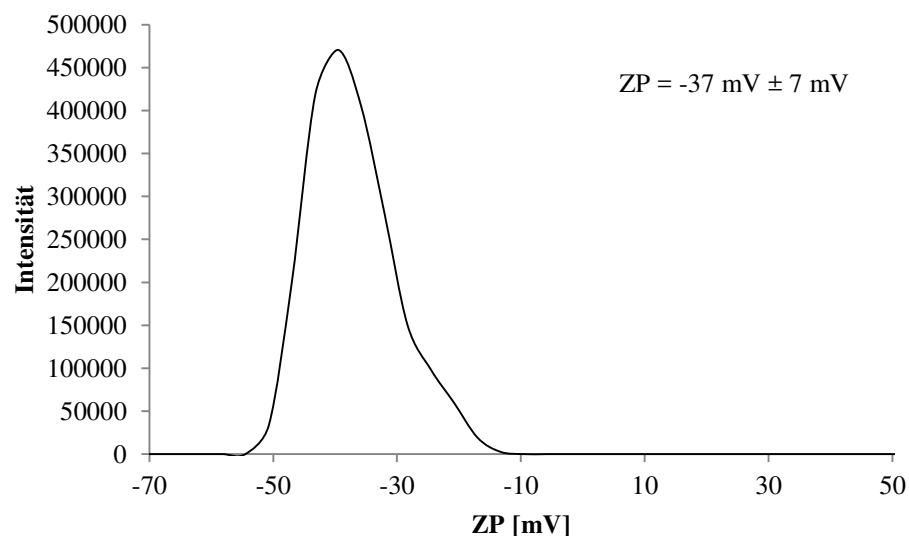


Abb. 48: Zeta-Potential der ölfüllten Nanokapseln.

Das ermittelte Zeta-Potential der ölgefüllten Nanokapseln ist negativ. Ein negatives Zeta-Potential ist für die Implementierung der Kapseln mittels Galvanik hinderlich, denn die Kapseln werden an der Anode (positiv) abgeschieden, das Metall hingegen an der Kathode. Die Abscheidung mit dem Metall kann somit nur über den Druck, den das Nickel ausübt und durch den Prozess des Rührens erfolgen. In der Folge werden nur sehr wenige Kapseln in die Oberfläche eingebettet.

Das negative Zeta-Potential hängt mit dem Aufbau des Polymers in der Nanokapselhülle zusammen. Die negative Ladung am Polymerende hat zur Folge, dass die Kapsel negativ geladen ist. Positiv geladene Ionen umgeben die Kapsel und bilden die sogenannte Stern-Schicht. Diese ist mit der Kapsel fest verbunden. Da die negative Ladung nicht komplett durch die Ladung der Sternschicht ausgeglichen wird, schließt sich eine diffuse Schicht mit weiteren Kationen an. Diese ist locker um die Kapsel angeordnet und kann durch das umgebende Medium wieder abgelöst werden. Das verbleibende Potential ist in diesem Fall somit negativ. Daher werden die Nanokapseln für die Galvanik dahingehend optimiert, ein positives Zeta-Potential zu erhalten.

Im den nachfolgenden Kapiteln werden verschiedene Synthesen aufgezeigt, die zu Nanokapseln mit positivem Zeta-Potential führen. Zusätzlich wird deren Stabilität in der Galvanik festgestellt und optimiert.

4.3 Kationische Nanokapseln zur Verwendung in der Galvanik

4.3.1 Kationische Nanokapseln mit Benzalkoniumchlorid

Um kationische Nanokapseln zu erhalten, wird zunächst die komplette Tensidlösung des Standardansatzes durch eine 0,5%-ige wässrige Benzalkoniumchlorid-Lösung ersetzt und die Nanokapseln durch spontane Emulgierung synthetisiert. Die Größenverteilung und das Zeta-Potential werden bestimmt.

Die nur mit Benzalkoniumchlorid-Lösung hergestellte Nanokapseln haben sich als nicht stabil herausgestellt. Bereits beim Ausschütteln mit Cyclohexan schäumt die Emulsion. Die Größenbestimmung erfolgt daher direkt nach der Synthese (Abb. 49). Vermutlich haben sich Vesikel gebildet, die sich über Nacht zersetzen.

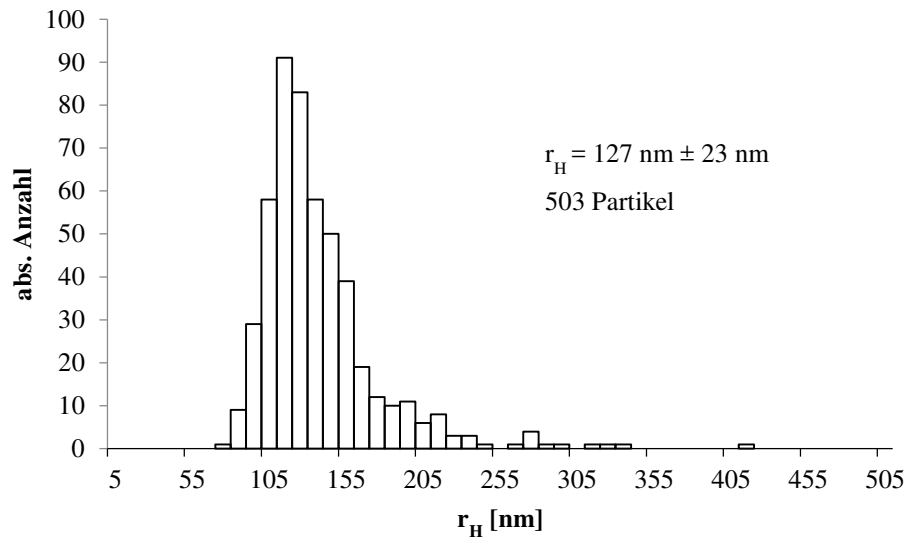


Abb. 49: Histogramm der mit Benzalkoniumchlorid hergestellten Nanokapseln.

Der mit dem Zetasizer gemessene hydrodynamische Radius (Abb. 50) liegt bei $r_H = 170 \text{ nm} \pm 67 \text{ nm}$.

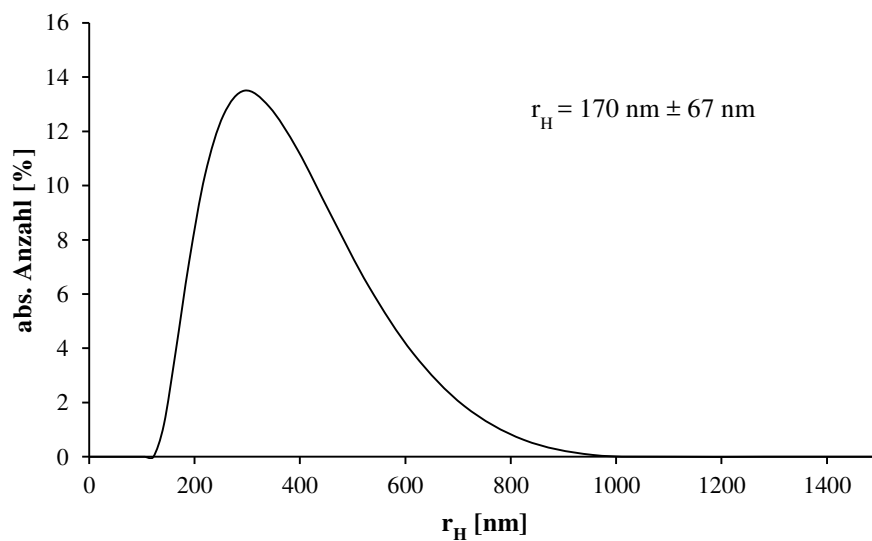


Abb.50: Histogramm (DLS) der mit Benzalkoniumchlorid hergestellten Nanokapseln.

Das gemessene Zeta-Potential (Abb. 51) beträgt $60 \text{ mV} \pm 12 \text{ mV}$.

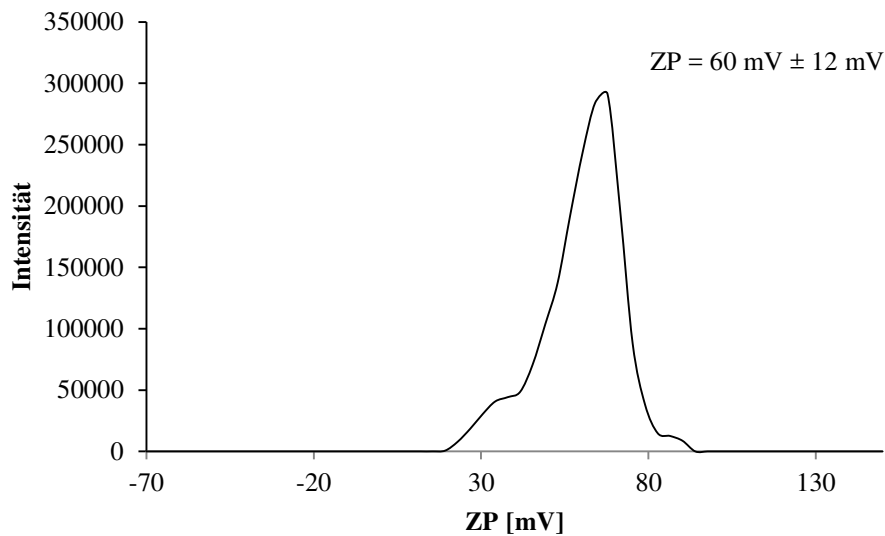


Abb. 51: Zeta-Potential der mit Benzalkoniumchlorid hergestellten Nanokapseln.

In diesem Fall wird ein kationisches Tensid verwendet. Die positive Ladung ist so groß, dass die Sternschicht, die sich um die Kapsel legt, das negative Potential der Polymerhülle überwiegt.

Da sich diese Kapseln als nicht stabil erwiesen haben, werden für weitere Synthesen eine Mischung der 0,5%-igen wässrigen Synperonic PE/F68- und der 0,5%-igen wässrigen Benzalkoniumchlorid-Lösung angesetzt. Ziel der Synthese ist es, zum einen eine stabile Kapseldispersion und zum anderen Nanokapseln mit einem positiven Zeta-Potential zu erhalten.

Die Kapseldispersionen, die mit einem Gemisch von 80 ml 0,5%-iger wässriger Synperonic PE/F68- und 120 ml 0,5%-iger wässriger Benzalkoniumchlorid-Lösung hergestellt werden, schäumen nur noch wenig beim Ausschütteln mit Cyclohexan und weisen ein Zeta-Potential von $34,6 \text{ mV} \pm 8 \text{ mV}$ auf. Sie sind stabil und werden für die Galvanik verwendet. Das Histogramm (Abb. 52) zeigt eine ähnliche Verteilung wie die der ölgefüllten Standardkapseln (Abb. 45).

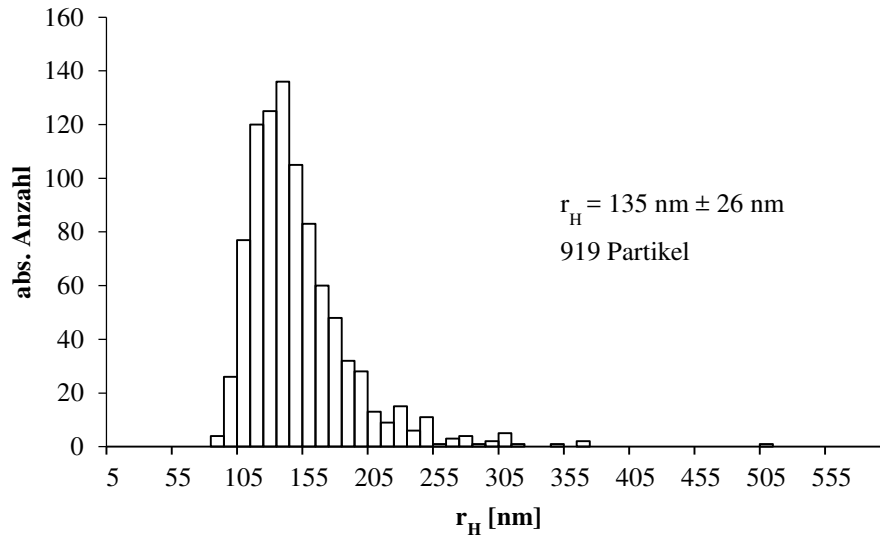


Abb. 52: Histogramm der mit Benzalkoniumchlorid und Synperonic PE/F68 hergestellten Nanokapseln.

Die Größenbestimmung mittels DLS (Abb. 53) ergibt einen hydrodynamischen Radius von $r_H = 239 \text{ nm} \pm 101 \text{ nm}$.

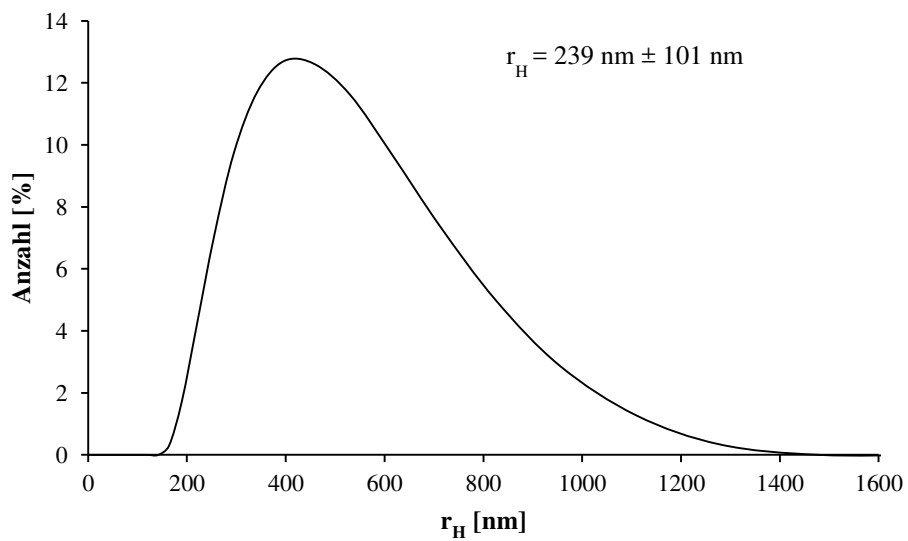


Abb.53: Histogramm (DLS) der mit Benzalkoniumchlorid und Synperonic PE/F68 hergestellten Nanokapseln.

Das ermittelte Zeta-Potential beträgt $34,6 \text{ mV} \pm 8 \text{ mV}$ (Abb. 54).

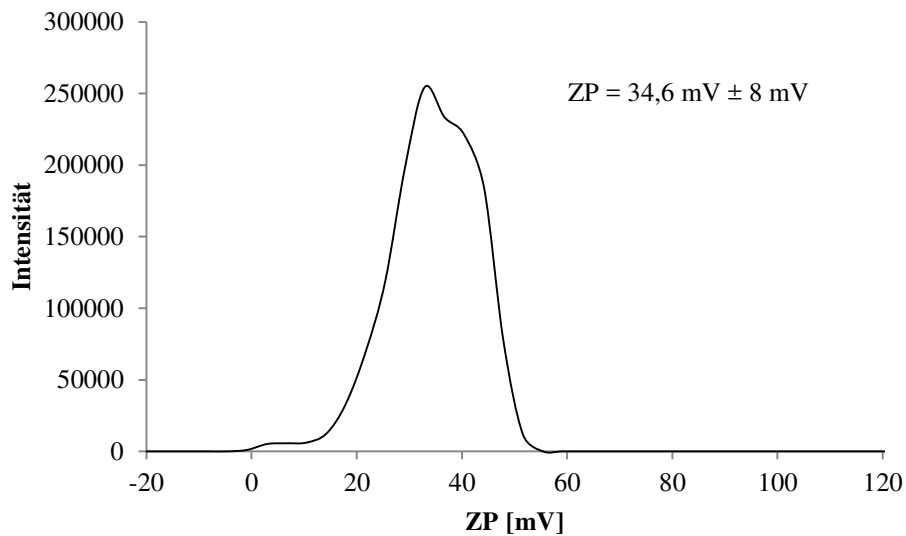


Abb. 54: Zeta-Potential der mit Benzalkoniumchlorid und Synperonic PE/F68 hergestellten Nanokapseln.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit werden weitere Proben dieser Art synthetisiert. Sie werden ebenfalls der Größenbestimmung und der Messung des Zeta-Potentials unterworfen. Die Messwerte liegen in der gleichen Größenordnung und bestätigen somit die Reproduzierbarkeit.

Da zusätzlich zum kationischen Benzalkoniumchlorid wieder neutrales Synperonic PE/F68 eingesetzt wird, ist das Zeta-Potential erwartungsgemäß weniger positiv.

Die Kapseln, die mit Benzalkoniumchlorid hergestellt werden, zersetzen sich in dem Galvanikbad innerhalb weniger Minuten. Somit wird nach einer weiteren Möglichkeit gesucht, für die Galvanik stabile Nanokapseln mit einem positiven Zeta-Potential herzustellen. Es wird nun Chitosan verwendet, um Nanokapseln mit kationischer Hülle zu synthetisieren^[7].

4.3.2 Kationische Nanokapseln mit Chitosan

Das Ziel dieser Synthese ist, eine stabile Nanokapsel mit einem positiven Zeta-Potential zu erhalten. Dazu werden die ölgefüllten Nanokapseln nach der Synthese mit Chitosan ummantelt.

Zunächst wird eine Versuchsreihe zur Ermittlung der optimalen Konzentration an Chitosan durchgeführt. Das Chitosan wird in 0,1 M Acetatpuffer, pH = 4,65 gelöst. Es werden vier Chitosanlösungen mit einem Gehalt von 0,2%, 0,5%, 1% und 2% Chitosan hergestellt. Die sich daraus ergebende Messreihe ist Tab. 3 zu entnehmen.

Tab. 3: Chitosankonzentrationen in den Kapseldispersionen und in Gew.-% bezogen auf die Dispersionen

| Chitosankonz. [g/l] in 5,2 ml Kapseldispersion | Chitosankonz. [w/w-%] |
|---|------------------------------|
| ohne | ohne |
| 0,4 | 0,048 |
| 0,78 | 0,079 |
| 0,98 | 0,098 |
| 1,12 | 0,112 |

Die Größenverteilungen der Kapseln mit und ohne Chitosan sowie die Zeta-Potentiale werden gemessen.

Die mit dem Dunkelfeld ermittelten Größen werden in Tabelle 4 dargestellt:

Tab. 4: Veränderung der Kapselgröße bei unterschiedlichen Chitosankonzentrationen

| Chitosankonz. [w/w-%] | Größe [nm] |
|------------------------------|-------------------|
| ohne | 143 ± 28 |
| 0,048 | 248 ± 53 |
| 0,079 | 180 ± 49 |
| 0,098 | 206 ± 39 |
| 0,112 | 207 ± 41 |

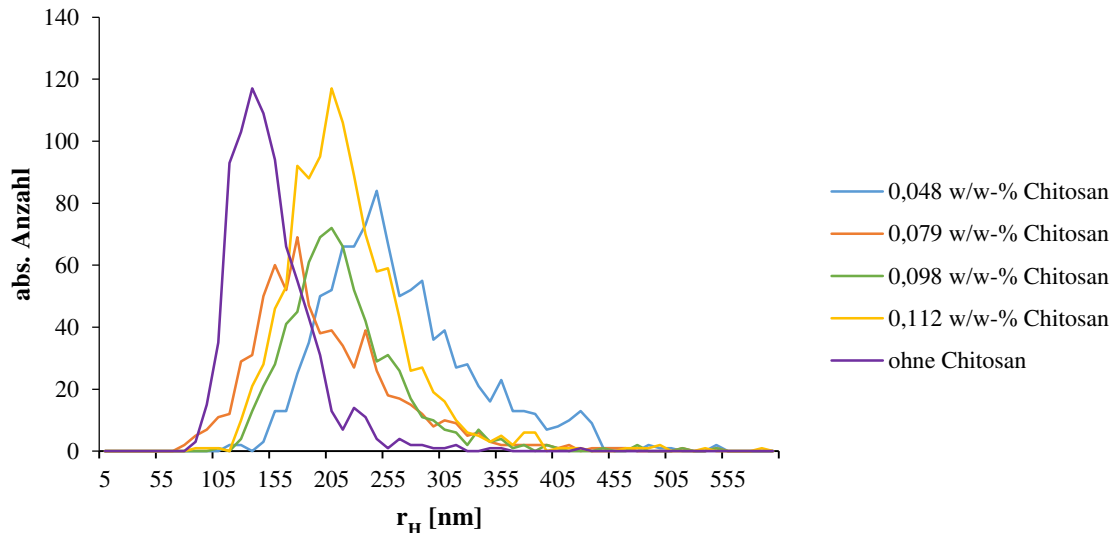


Abb. 55: Veränderung der Kapselgröße mit zunehmender Chitosankonzentration.

Beim Vergleich der Kurven zeigt sich, dass der mittlere hydrodynamische Radius der mit Chitosan ummantelten Kapseln sich zu größeren Radien verschoben hat. Parallel dazu geht auch eine Verbreiterung der Größenverteilung einher.

Der Vergleich der Variation der Chitosankonzentration zeigt, dass eine Erhöhung der Chitosankonzentration nicht unbedingt zu einem größeren hydrodynamischen Radius führt. Es besteht offenbar kein Zusammenhang zwischen der Chitosankonzentration und dem hydrodynamischen Radius. Es kann keine Aussage darüber getroffen werden, wieviel Chitosan sich um die Kapseln legt. Es besteht die Möglichkeit, dass sich eine Monolage um die Kapsel herum bildet, aber Multilayer bis zu einer bestimmten Anzahl sind auch denkbar. Die Anzahl der Lagen ist begrenzt, da mit jeder weiteren Lage die Anziehung des negativen Zeta-Potentials der Nanokapsel geringer wird und gleichzeitig Abstoßung der positiven Ladung des Chitosans erfolgt. Weiterhin ist denkbar, dass zwei oder mehr einzelne mit Chitosan ummantelte Kapseln von einer zusätzlichen gemeinsamen Chitosanschicht umhüllt werden und somit ein Agglomerat bilden.

Der Vergleich mit einer Kapsel ohne Chitosanhülle (Abb. 55, lila Kurve) fällt dagegen deutlich aus. Der hydrodynamische Radius hat sich um 50 - 100 nm vergrößert.

Da die Galvanik bei erhöhter Temperatur betrieben wird, werden die Kapseldispersion und die Chitosan-Lösung auf 50 °C temperiert. Der Einfluss der Temperatur auf das Zeta-Potential wird bestimmt.

Die gemessenen Zeta-Potentiale sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Tab. 5: Veränderung des Zeta-Potentials mit steigender Chitosankonzentration und verschiedenen Temperaturen
(Fett = optimale weiterverwendete Konzentration)

| Konz. Chitosan [w/w %] | Zeta-Potential [mV], RT | Zeta-Potential [mV], 50 °C |
|------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 0,048 | 15,8 | 15,6 |
| 0,079 | 22,9 | 22,9 |
| 0,098 | 23,9 | |
| 0,112 | 37,2 | 24,9 |
| 0,120 | 31,6 | 27,5 |
| 0,198 | 42,6 | 33,0 |
| 0,244 | 47,3 | 48,4 |
| 0,280 | 41,3 | 49,9 |
| 0,388 | 49,4 | |
| 0,776 | 59,3 | |
| 0,975 | 63,8 | |
| 1,119 | 59,2 | |

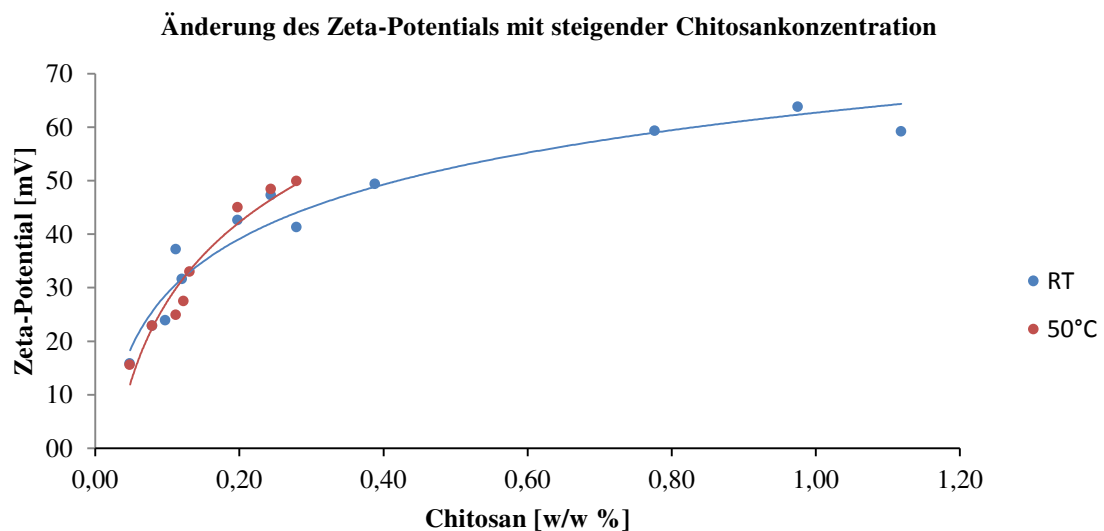


Abb. 56: Zusammenhang zwischen Zeta-Potential und Chitosankonzentration bei verschiedenen Temperaturen.

Das Zeta-Potential nimmt mit steigendem Anteil an Chitosan sowohl bei Raumtemperatur (RT) als auch bei 50 °C zu (Abb. 56 und Tab. 5). Der Unterschied des Zeta-Potentials bei 50 °C ist im Vergleich zur RT nicht signifikant. Er macht sich erst ab einer Konzentration von 0,244 w/w % bemerkbar. Die Chitosan-Lösung wird daher bei RT angesetzt.

Zeta-Potentiale von 30 mV und mehr, sowohl im positiven als auch im negativen Bereich, führen zu stabileren Dispersionen, da dann die Abstoßung zwischen den Partikeln die Aggregation verhindert^[7, 118]. Durch eine Dialyse wird versucht, das Zeta-Potential weiter zu erhöhen. Die Ergebnisse werden in Tab. 6 und Abb. 57 dargestellt:

Tab. 6: Veränderung des Zeta-Potentials durch Dialyse

| Konz. Chitosan [w/w %] | ZP [mV], vor Dialyse | ZP [mV], nach Dialyse |
|------------------------|----------------------|-----------------------|
| 0,048 | 15,8 | 39,1 |
| 0,079 | 22,9 | 38,4 |
| 0,098 | 23,9 | 48,5 |
| 0,112 | | 49,7 |
| 0,120 | 31,6 | |
| 0,198 | 42,6 | 48,0 |
| 0,244 | 47,3 | 57,4 |

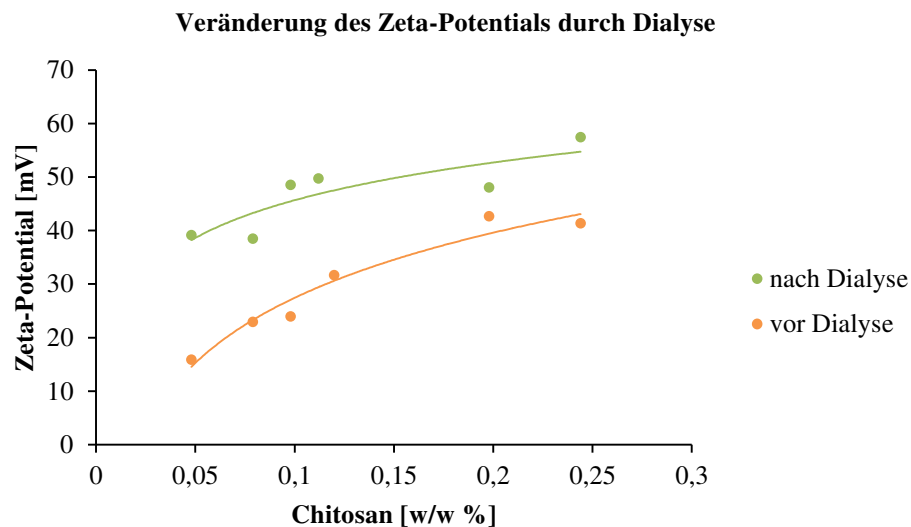


Abb. 57: Zusammenhang zwischen Zeta-Potential und Dialyse.

Durch die Dialyse wird das Zeta-Potential angehoben. Das Ergebnis vor der Dialyse zeigt einen steileren Anstieg mit zunehmender Chitosan-Konzentration. Dies Ergebnis spiegelt sich in der Messung nach beendeter Dialyse ebenfalls wider, jedoch ist der Anstieg nicht so steil. Für die mit Chitosan ummantelten Kapseln kann das Zeta-Potential durch die Dialyse bis zu 23 mV angehoben werden.

Der weitere Anstieg des Zeta-Potentials ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass in der Dispersion eventuell noch vorhandene negative Ladungen hydratisiert werden und damit in den entfernteren Bereich der diffusen Doppelschicht übergehen. Die äußere Helmholtz-Fläche wird durch die sich in der diffusen Doppelschicht befindlichen Chitosanmoleküle vergrößert und das ermittelte Zeta-Potential steigt an. Außerdem wird das Tensid ausgewaschen, so dass möglicherweise weitere in der Lösung befindliche Chitosanmoleküle um die Kapsel legen können.

Die Zunahme des Zeta-Potentials um weitere 23 mV ist groß und wird so nicht erwartet. In anderen Anwendungen kann dies von Interesse sein, für den Einsatz in der Galvanik ist die vorherige Dialyse der Kapseldispersion nicht sinnvoll, da das Galvanikbad eine hohe Salzkonzentration enthält.

Ab einer Konzentration von ca. 0,25 w/w % Chitosan geliert die Kapseldispersion in der galvanischen Lösung. Ab ca. 0,5 w/w % bildet sich ein festes Gel (Abb. 54).

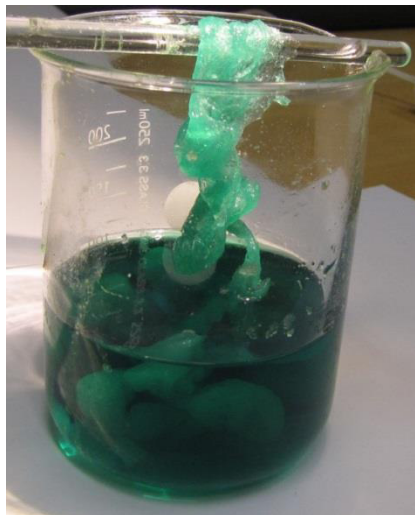


Abb. 58: Festes Gel aus Chitosan und Nickel-Lösung.

Es bildet sich hier aus dem Biopolymer Chitosan und dem Nickel aus der Galvanik ein Chelatkomplex ^[119]. Das Zentralatom des Komplexes wird durch Nickelmoleküle gebildet, um die sich Chitosanmoleküle koordinieren ^[120, 121]. Als Bindungsstelle für das Nickel-Ion können die NH_2 -, OH - und CO -Gruppen dienen. In einer Studie von Chui et al. ^[119] wird bestätigt, dass die Aminogruppe die effektivste Bindungsstelle für Metallionen ist. Außerdem werden die Hydroxylgruppen deprotoniert und so in ebenfalls in die Komplexbildung einbezogen.

Um diesen Effekt zu verhindern, werden 80 ml einer 0,5%-igen Chitosanlösung zu 250 ml Kapseldispersion (0,120 w/w %) gegeben und damit im Anschluss für die Galvanik verwendet.

Das Ziel der bisherigen Optimierungen ist es, eine in der Galvanik stabile und mit hohem positivem Zeta-Potential versehene Kapseldispersion zu erhalten. Eine gut funktionalisierte galvanische Oberfläche zeichnet sich dadurch aus, dass sich möglichst viele Kapseln gleichmäßig mit dem Nickel abscheiden.

Ein abschließendes Experiment soll den Einfluss von Chitosan auf den hydrodynamischen Radius der Nanokapseln zeigen. Hierzu wird eine Standard-Kapseldispersion synthetisiert und geteilt, wobei die eine Hälfte mit der zuvor ermittelten optimalen Chitosankonzentration versetzt wird.

Nach Zugabe der Chitosanlösungen ist eine Zunahme des hydrodynamischen Radius zu beobachten. In Abbildung. 59 beispielhaft die zugehörigen Histogramme dargestellt.

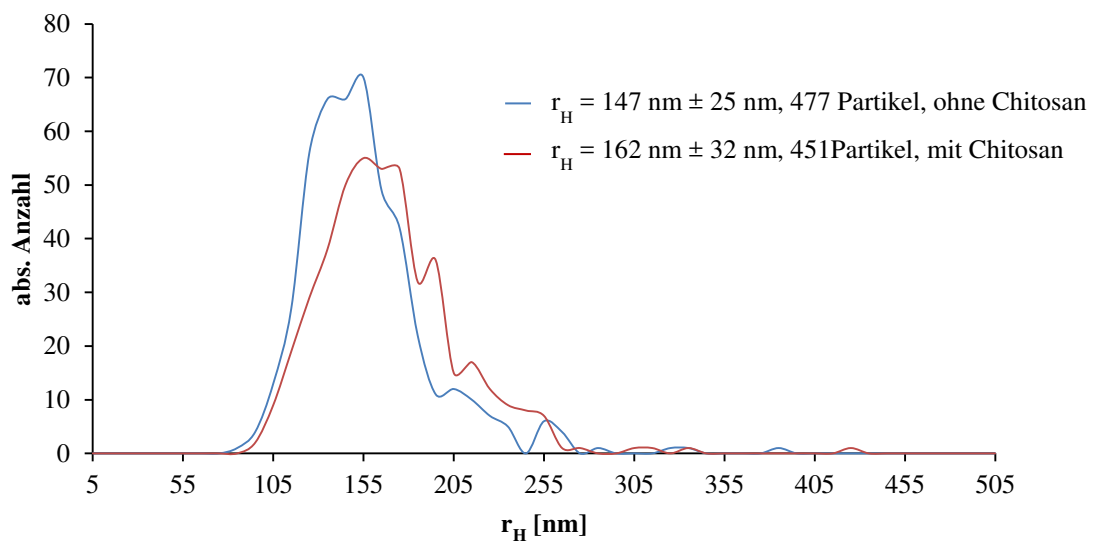


Abb. 59: Vergleich der Größenverteilungen mit und ohne Chitosan.

Der hydrodynamische Radius der Nanokapseln ohne Chitosan beträgt, $r_H = 147 \text{ nm} \pm 25 \text{ nm}$ (477 Partikel), der der Kapseln mit Chitosan $r_H = 162 \text{ nm} \pm 32 \text{ nm}$ (451 Partikel). Der hydrodynamische Radius hat sich bei der mit Chitosan ummantelten Kapsel um 15 nm im Vergleich zur Standardkapsel vergrößert (Abb. 59).

Die Größenverteilung der Kapseln mit Chitosan ist breiter als die der Kapseln ohne Chitosan. Das resultiert daher, dass beim Anlagern des Chitosans verschiedene Prozesse stattfinden können. Das Chitosan kann sich einfach oder mehrfach um eine Kapsel legen. Wenn sich zwei Kapseln bei der Polymerisation dicht beieinander befinden, besteht auch die

Möglichkeit, dass diese durch das Chitosan zusammen ummantelt werden. Durch die Prozesse werden die unterschiedlichen Kapselradien hervorgerufen.

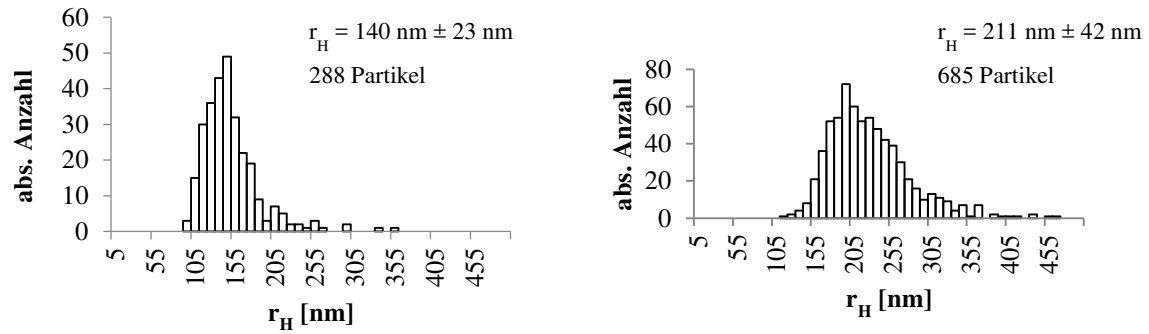
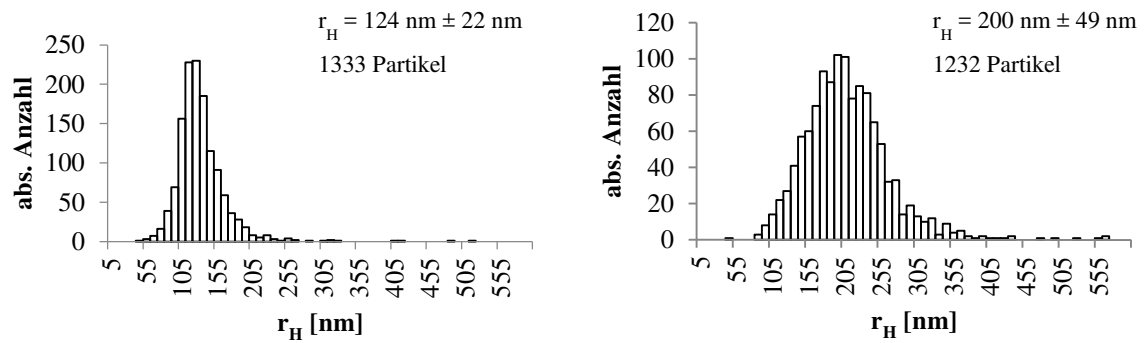
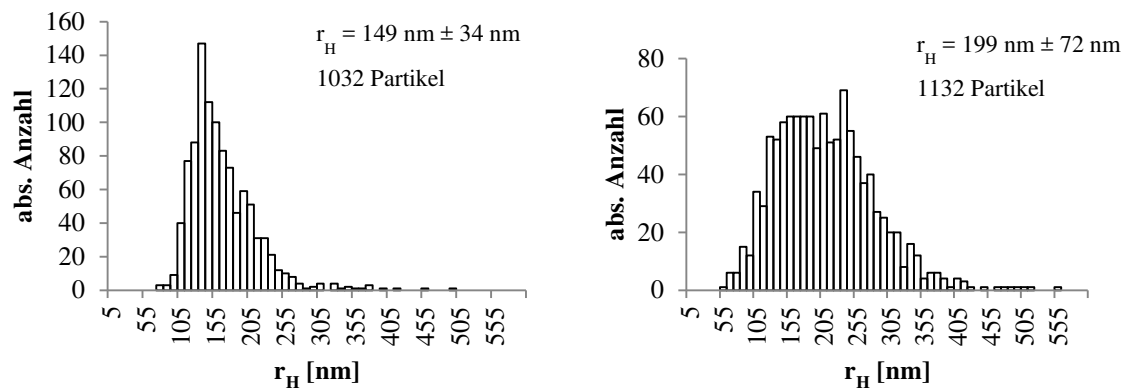
Wenn an eine spätere Verwendung gedacht wird, müssen die Nanokapseln lagerstabil sein. Hierzu wird die Langzeitstabilität von Standard-Nanokapseln und mit Chitosan ummantelten Kapseln über einen Zeitraum von 91 Tagen beobachtet. Während dieses Zeitraums werden jeweils sechs Größenbestimmungen durchgeführt, die in Tabelle 7 dargestellt werden.

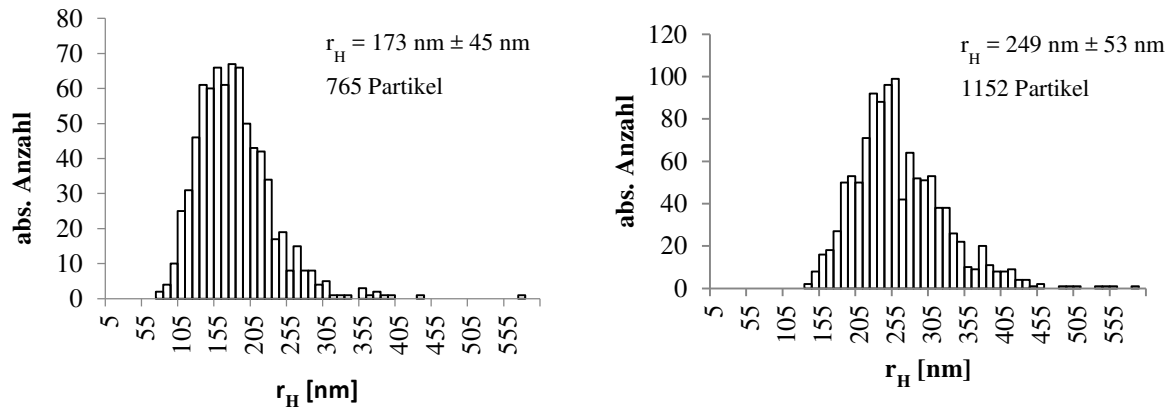
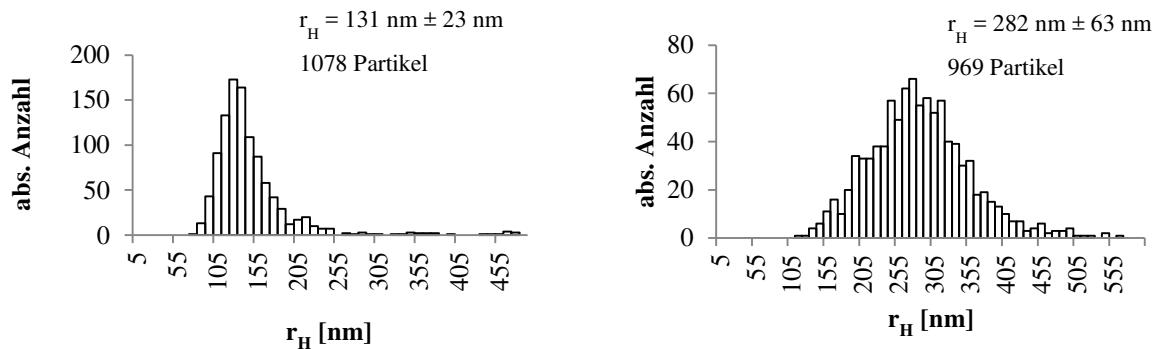
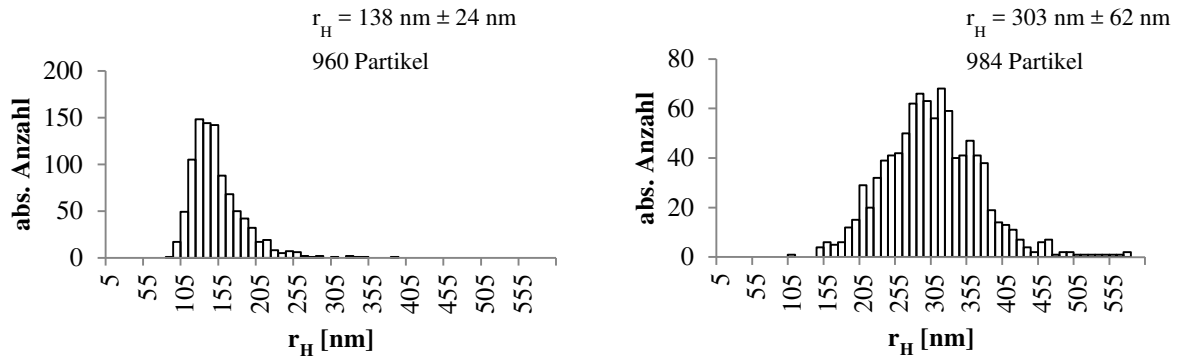
Um die Langzeitstabilität der Nanokapseln zu überprüfen, wird zu Beginn der Arbeit eine Kapseldispersion hergestellt, in welcher Miglyol 812 eingekapselt ist (Kap. 3.1.1). Zusätzlich wird ein Teil der Dispersion mit der optimierten Menge an Chitosan (Kap. 3.1.3) versetzt, damit sich eine Chitosanhülle um die Kapseln legt. In verschiedenen Zeitabständen werden Proben aus denselben Dispersionen entnommen und jeweils ein Größenhistogramm erstellt (Kap. 3.3.1.1).

Tab. 7: Übersicht der Versuchsreihe zur Langzeitstabilität (Größenbestimmung)

| Probe | Zeit | Kapseln ohne Chitosan | | | | Kapseln mit Chitosan | | | |
|-------|------|-----------------------|--------|--------|--------|----------------------|--------|--------|--------|
| | | r_H [nm] | Anzahl | T [°C] | d [μm] | r_H [nm] | Anzahl | T [°C] | d [μm] |
| A | 1 | 140 ± 23 | 288 | 23,5 | 3,0 | 211 ± 42 | 685 | 23,5 | 3,5 |
| B | 15 | 124 ± 22 | 1333 | 24,0 | 3,0 | 200 ± 49 | 1232 | 24,0 | 4,0 |
| C | 29 | 149 ± 34 | 1032 | 24,0 | 3,5 | 199 ± 72 | 1132 | 24,5 | 3,5 |
| D | 57 | 173 ± 45 | 765 | 24,1 | 4,0 | 249 ± 53 | 1152 | 24,8 | 3,0 |
| E | 75 | 131 ± 23 | 1078 | 25,0 | 4,0 | 282 ± 63 | 969 | 24,5 | 3,0 |
| F | 91 | 138 ± 24 | 960 | 24,0 | 3,5 | 303 ± 62 | 984 | 25,0 | 4,0 |

Die Abbildungen 60 - 65 zeigen den Verlauf der Messreihe. Der hydrodynamische Radius r_H der Kapseln mit Chitosanhülle ist größer, was sich auch beim Langzeitversuch zeigt. Hier ist deutlich eine Tendenz zu größeren Kapseln zu erkennen. Diese Entwicklung kann dadurch erfolgen, dass sich die kleineren Kapseln auflösen oder agglomerieren und somit die Größenverteilung zu größeren Radien verschoben wird. Zu erkennen ist auch, dass sich der Kurvenverlauf einer Gauß-Kurve angleicht.

Abb. 60: Histogramme Probe A; links ohne Chitosan; rechts mit Chitosan, $t = 1 \text{ d}$.Abb. 61: Histogramme Probe B; links ohne Chitosan; rechts mit Chitosan, $t = 15 \text{ d}$.Abb. 62: Histogramme Probe C; links ohne Chitosan; rechts mit Chitosan, $t = 29 \text{ d}$.

Abb. 63: Histogramme Probe D; links ohne Chitosan; rechts mit Chitosan, $t = 57 \text{ d}$.Abb. 64 Histogramme Probe E, links ohne Chitosan, rechts mit Chitosan, $t = 75 \text{ d}$.Abb. 65: Histogramme Probe F; links ohne Chitosan; rechts mit Chitosan, $t = 91 \text{ d}$.

Die Kapseln ohne Chitosan zeigen eine nur wenig veränderte Größe im Lauf der Zeit. Der Kurvenverlauf ist ebenfalls identisch. Im Gegensatz dazu ist bei den Kapseln mit Chitosan eine deutliche Änderung im Kurvenverlauf zu erkennen. Die Kurve wird breiter und erreicht am Ende fast eine Normalverteilung.

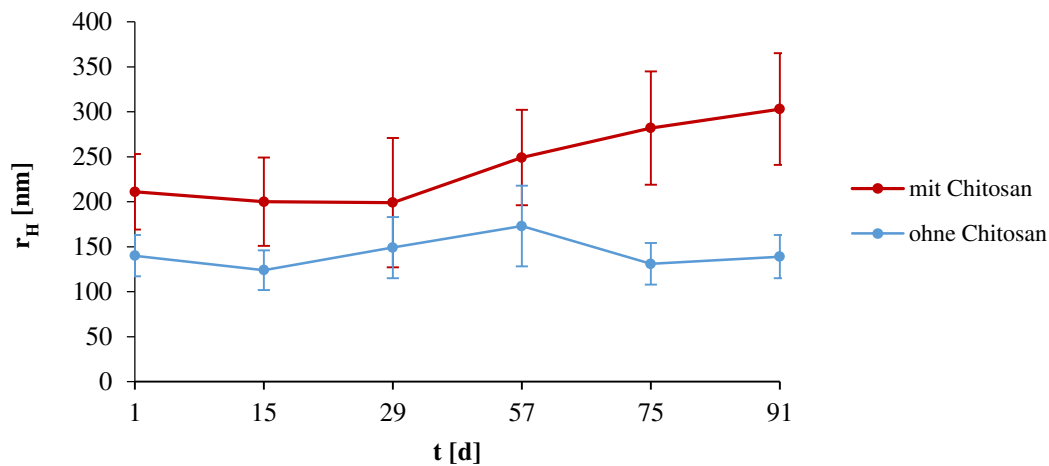


Abb. 66: Veränderung der Kapselradien mit der Zeit.

Werden die Histogramme miteinander verglichen, ist zu erkennen, dass die Größenverteilungen ähnlich aufgebaut sind und sich nur wenig in ihrer Breite unterscheiden. Während die Kapseln ohne Chitosan ihre Größe im Verlauf der Zeit kaum ändern, zeigen die Kapseln mit Chitosan eine Größenzunahme (Abb. 66). Der Radius erhöht sich um bis zu 80 nm, was eine Vergrößerung von mehr als 30 % bedeutet. Wird der Mittelwert der Messungen bestimmt, so liegt dieser bei den Kapseln ohne Chitosan bei 138 nm und bei den mit bei 235 nm. Die Kapselgrößen weichen davon ungefähr bis zu 40 nm ab, was mit den gemessenen Fehlern fast übereinstimmt. Bei dieser Methode der Kapselherstellung ist eine Langzeitstabilität von mindestens drei Monaten gewährleistet.

4.4 Nanokapseln mit Korrosionsinhibitoren

Zur Verfügung stehen diverse feste und flüssige Korrosionsinhibitoren. In Vorversuchen wird ermittelt, welche für die Verkapselung geeignet sind (Tab. 8):

Tab. 8: Korrosionsinhibitoren und ihre Eignung zur Verkapselung

| Inhibitor | Aggregatzustand | Kapseln |
|------------------|-----------------|---------------|
| Halox 630 HF | flüssig | wassergefüllt |
| Irgacor L184 | flüssig | wassergefüllt |
| Rewocoros AC 28 | flüssig | ölgefüllt |
| Rewocoros AC 101 | flüssig | ölgefüllt |
| Additive G50 | flüssig | ölgefüllt |
| Shieldex C303 | fest | nicht möglich |
| Shieldex AC5 | fest | nicht möglich |
| Nubirox 302 | fest | nicht möglich |
| Heucorin FR | fest | nicht möglich |
| Halox 570 | fest | nicht möglich |

Die festen Korrosionsschutzmittel lassen sich wegen einer weiteren Phasengrenze mittels spontaner Emulsion nicht verkapseln. Die Ausbeute an w/w-Kapseln mit wasserlöslichem Inhibitor ist sehr gering und somit für den Einsatz im Lack nicht geeignet. Daher werden in dieser Arbeit die Korrosionsinhibitoren betrachtet, die sich in ölgefüllte Kapseln einbringen lassen. Somit wird die Auswahl auf Rewocoros AC 101, Rewocoros AC 28 und Additive G50 eingeschränkt.

4.4.1 Inhibitorhaltige Kapseln mit Rewocoros AC 101

In einem ersten Experiment wird der Standardansatz der ölgefüllten Kapselherstellung als Grundlage gewählt. Zusätzlich werden 10 ml Rewocoros AC 101 in die Ölphase eingerührt. In Verbindung mit dem n-Butylcyanoacrylat hat sich an dieser Stelle direkt eine amorphe Struktur ausgebildet. Kapseln haben sich nicht gebildet.

Daher muss Rewocoros AC 101 für die Synthese vorbereitet werden. Da es aus öligen und wasserlöslichen Komponenten besteht, wird die wasserlösliche Komponente durch Zugabe von Wasser entfernt. Rewocoros AC 101 wird mit Miglyol und Wasser versetzt, um die ölhaltige Komponente direkt im Öl zu lösen und die wasserlösliche Komponente abzutrennen. Die ölhaltige Komponente besitzt einen pH-Wert von 10. Damit die Synthese erfolgreich verlaufen kann, wird das Rewocoros AC 101 mit konzentrierter HCl (37%-ig) angesäuert. Mit der abgetrennten Ölphase wird eine Kapselsynthese durchgeführt.

Dazu wird der Standardansatz gewählt und 0,4 g der abgetrennten öligen Rewocoros-Phase in die Ölphase eingerührt.

Die Kapselsynthese ist erfolgreich, allerdings ist die Kapseldispersion zu sauer ($\text{pH} = 1,5$), die hergestellten Kapseln sind nur wenige Tage haltbar, danach lösen sich die Kapselhüllen auf. Laut Hersteller sind die wasserlösliche Komponente und der pH-Wert von 9-10 entscheidend für den Korrosionsschutz. Die wasserlösliche Komponente wird zur Dispersion gegeben und der pH-Wert mit NaOH wieder auf einen Wert von 9-10 eingestellt. Ein weißer Niederschlag hat sich abgesetzt, Kapseln sind nicht vorhanden.

Der Syntheseweg wird hinsichtlich der Menge an einzukapselndem Rewocoros AC 101 weiter angepasst. Bei einem Ansatz von 0,4 g Rewocoros AC 101 auf 2 g Miglyol 812 und vorheriger Ansäuerung des Inhibitors auf einen pH-Wert von 5 gelingt augenscheinlich die Einkapselung von Rewocoros AC 101.

Vermutlich haben sich mit diesem Korrosionsinhibitor Vesikel gebildet, welche nur 12 - 24 Stunden stabil sind. Danach zersetzen sie sich und das Rewocoros AC 101 setzt sich am Boden des Becherglases ab. Zudem ist die eingeschlossene Menge sehr gering.

Die Größenverteilung der Vesikel, die 0,4 g Rewocoros AC 101 auf 2 g Miglyol enthalten, stellt sich wie folgt dar:

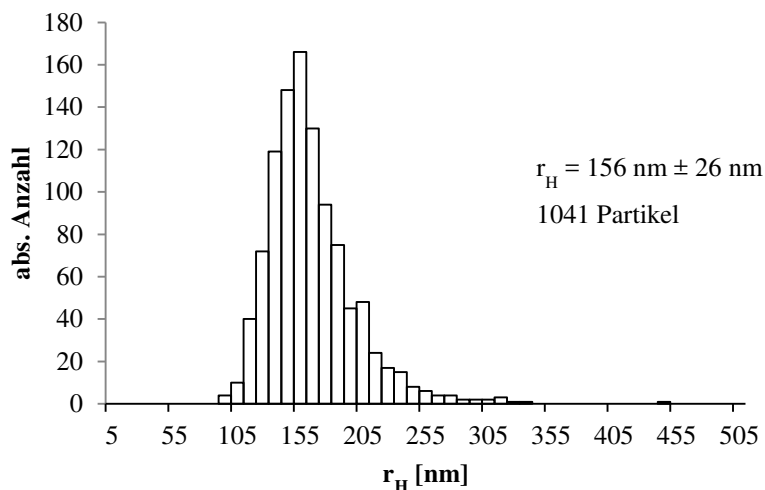


Abb. 67: Größenverteilung der Vesikel mit 0,4 g mit Rewocoros AC 101 auf 2 g Miglyol.

Die Temperatur beträgt 23,0 °C und die Schichtdicke 3 μm .

Rewocoros AC 101 ist für die Synthese in Nanokapseln nicht geeignet. Es lässt sich zu wenig von dem Wirkstoff verkapseln und die Kapseln erweisen sich als äußerst instabil.

Reines Rewocoros AC 101 ist hochviskos. Es verhält sich eher wie ein Feststoff als eine Flüssigkeit. Damit existiert eine weitere Phasengrenze und eine Verkapselung ist nicht möglich. Im besten Fall haben sich Vesikel gebildet, die nur über einen kurzen Zeitraum stabil sind. Daher wird dieser Korrosionsinhibitor nicht weiter betrachtet.

4.4.2 Inhibitorhaltige Kapseln mit Rewocoros AC 28

Da sich Rewocoros AC101 für die Synthese als nicht geeignet erweist, wird Rewocoros AC 28 verwendet. Dies besitzt ebenfalls einen pH-Wert von 10 und kann somit nicht direkt für die Synthese genutzt werden. Die vorausgegangenen Experimente mit Rewocoros AC 101 werden als Grundlage verwendet. Die in Kap. 3.2.2 beschriebenen Ansätze (0,8 ml Rewocoros AC 28 auf 2 ml Miglyol sowie 4 ml Rewocoros AC 28 ohne Zusatz von Miglyol 812) gehen hieraus hervor.

Die Größenverteilung der Kapseln, die 0,8 ml Rewocoros AC 28 auf 2 ml Miglyol enthalten, stellt sich wie folgt dar:

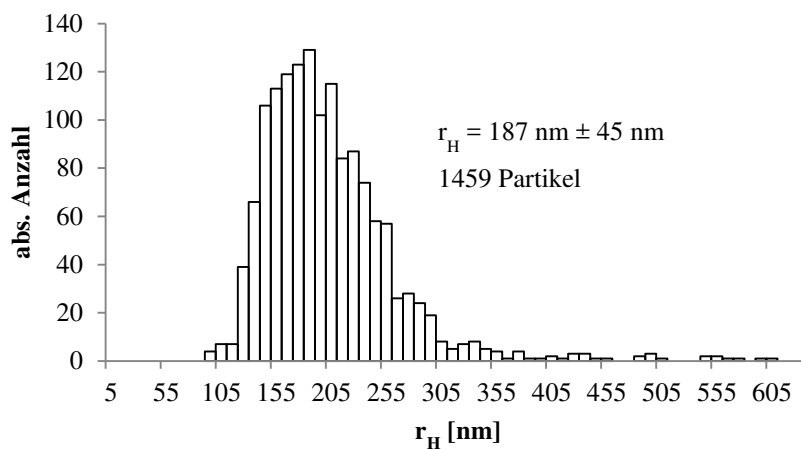


Abb. 68: Größenverteilung der Nanokapseln mit 0,8 ml mit Rewocoros AC 28 auf 2,0 ml Miglyol.

Die Temperatur beträgt 23 °C, die Schichtdicke 4,0 µm.

Die Darstellung der Kapseln ist reproduzierbar und die Dispersionen erweisen sich als stabil. Der Wirkstoffanteil dieser Dispersion ist mit 0,8 % gering und wird erhöht.

Die Größenverteilung der Kapseln, die nur Rewocoros AC 28 enthalten (Wirkstoffanteil 4%), stellt sich wie folgt dar:

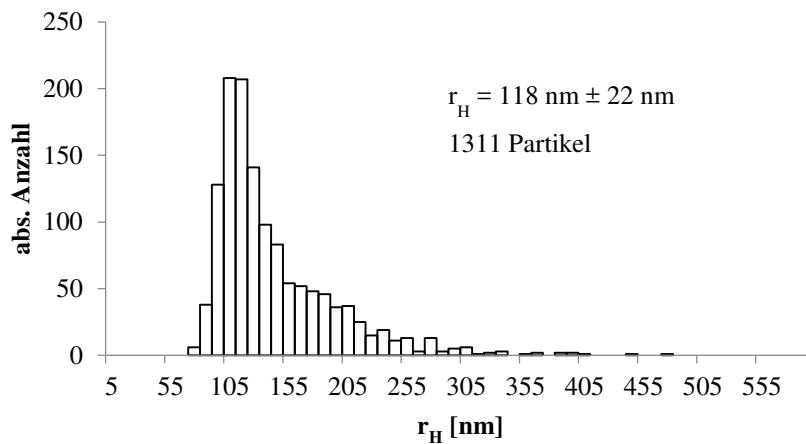


Abb. 69: Größenverteilung der Nanokapseln mit Rewocoros AC 28.

Der Gehalt an Rewocoros AC 28 in der Synthese wird weiter erhöht. In den nachfolgenden Experimenten stellt sich heraus, dass sich ein größerer Anteil an Rewocoros AC 28 nicht einkapseln lässt. Die gebildeten Kapseln zersetzen sich oder es bilden sich keine Kapseln. Das Rewocoros AC 28 setzt sich am Becherglasboden ab.

Somit besteht als einzige Möglichkeit um die Konzentration des Wirkstoffs zu erhöhen, das Aufkonzentrieren der Dispersion. Dazu werden die Ansätze auf 1,0 l hochskaliert und danach auf ¼ des Volumens eingeeengt. Dies geschieht auf dem Heizrührer bei 50 °C unter ständigem Rühren und nicht im Rotationsverdampfer, um die Kapseln nicht zu zerstören.

Werden die Histogramme der Kapseln mit Rewocoros AC 28 betrachtet, so besitzen sie im Allgemeinen eine eher breitere Verteilung als die der ölgefüllten Standardkapseln.

Obwohl die Darstellung der Kapseln und die Dialyse jedes Mal gleichermaßen ablaufen, so unterscheiden sich die Kapseln in ihrer Größe und deren Verteilung stark. Die hydrodynamischen Radien liegen zwischen 118 und 176 nm. Die Versuche mit Rewocoros AC 28 lassen daraus schließen, dass andere Parameter, wie z.B. die Rührgeschwindigkeit oder die Tropfgeschwindigkeit, einen größeren Einfluss auf diese Synthese haben ^[122]. Das Aufkonzentrieren unter den moderaten Bedingungen ist möglich.

4.4.3 Inhibitorhaltige Kapseln mit Additive G50

Der pH-Wert von reinem Additive G50 wird mit 4,7 - 5,0 bestimmt. Daher ist an dieser Stelle keine weitere Vorbereitung notwendig. Additive G50 wird ohne weitere Zugabe von Miglyol 812 eingekapselt. Die Ölphase besteht somit aus 1,6 ml Additive G50, welches zunächst mit 26 ml angesäuertem absolutem Ethanol (pH = 4,5) gerührt wird, bis eine homogene Mischung entsteht. Anschließend werden 0,3 ml n-BCA zugegeben und die Lösung weiter gerührt. Die Ölphase wird nun langsam zu 100 ml 0,5%-iger wässriger Lutrol F68-Lösung getropft.

Während der Zugabe fällt Polymer aus, obwohl der pH-Wert 4,7 - 5,0 beträgt.

Die weiteren Synthesen werden unter Zugabe von Miglyol 812 durchgeführt, da dessen Anwesenheit notwendig erscheint.

In einem ersten Ansatz wird eine Ölphase von 0,65 ml Additive G50 mit 2 ml Miglyol 812 in 24 ml angesäuertem Ethanol angesetzt. Dazu werden 0,3 ml n-BCA gegeben, alles für 30 Minuten gerührt und zu 100 ml 0,5%-iger wässriger Lutrol F68-Lösung getropft.

Die Größenbestimmung der entstehenden Kapseln ergibt folgendes Histogramm:

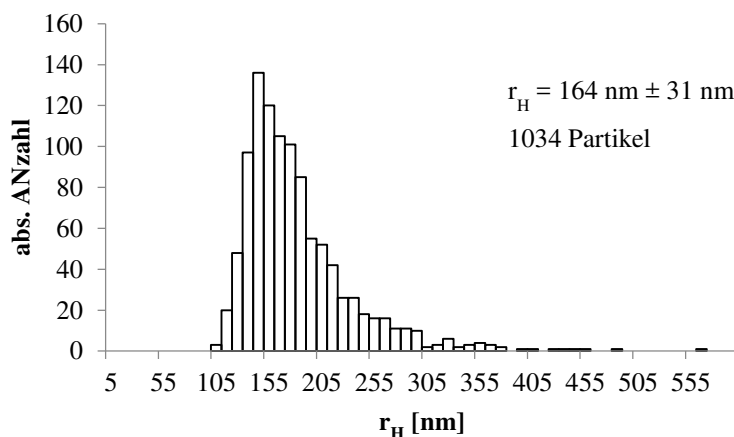


Abb. 70: Größenverteilung der Nanokapseln mit 0,65 ml Additive G50 auf 2,0 ml Miglyol.

Die Temperatur beträgt 23 °C, die Schichtdicke 3,5 μm .

Um eine größere Menge an Additive G50 einzukapseln, wird ein Miglyol 812 / Additive G50 – Verhältnis von 2:1 gewählt. Es bilden sich stabile Kapseln mit folgender Größenverteilung:

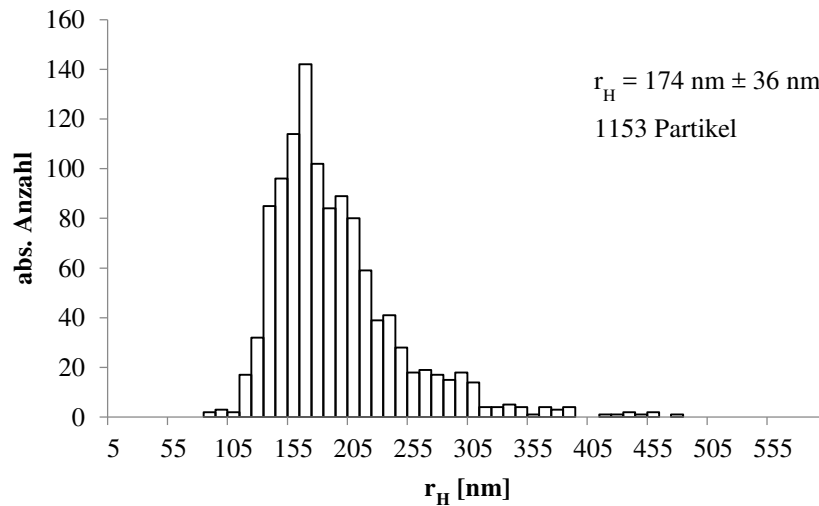


Abb. 71: Größenverteilung der Nanokapseln mit Additive G50 : Miglyol = 1:2.

Die Temperatur beträgt 23 °C, die Schichtdicke 3,5 µm.

Die Synthese, in welcher ein Miglyol 812 / Additive G50 – Verhältnis von 1:1 eingesetzt wird, läuft nicht erfolgreich ab. Es bildet sich ein öliger, gelblicher Film, der darauf hindeutet, dass das Miglyol 812 / Additive G50-Gemisch nicht vollständig verkapselt wird.

Mit dem AFM wird eine auf dem Objektträger eingetrocknete Kapseldispersion (Kap. 3.3.3) untersucht. Es lassen sich Kapseln erkennen, die eingedrückt werden können (Abb. 72 und 73).

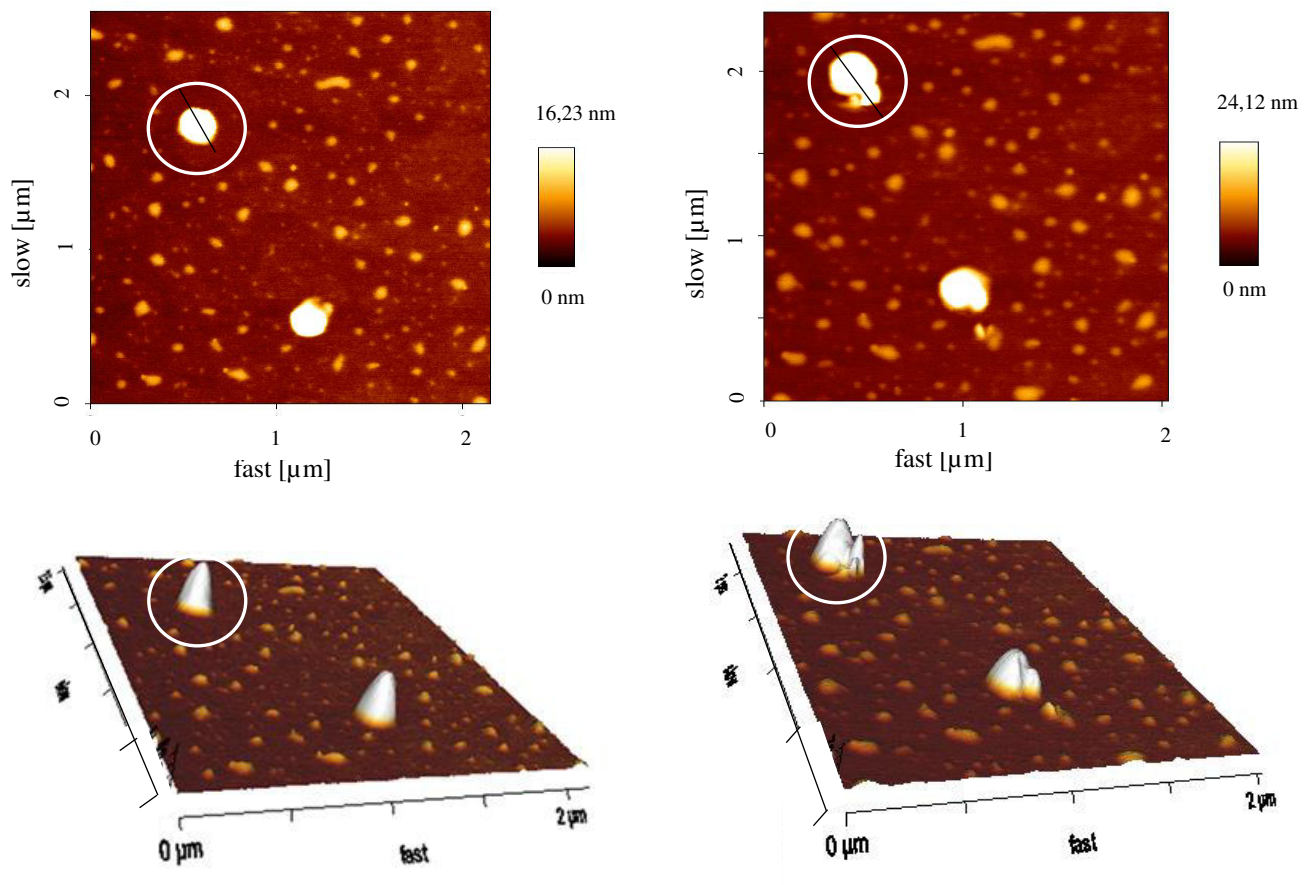


Abb. 72: Kapseldispersion auf Objektträger, vor und nach Eindrückversuch, mit 3D-Höhenprofil.

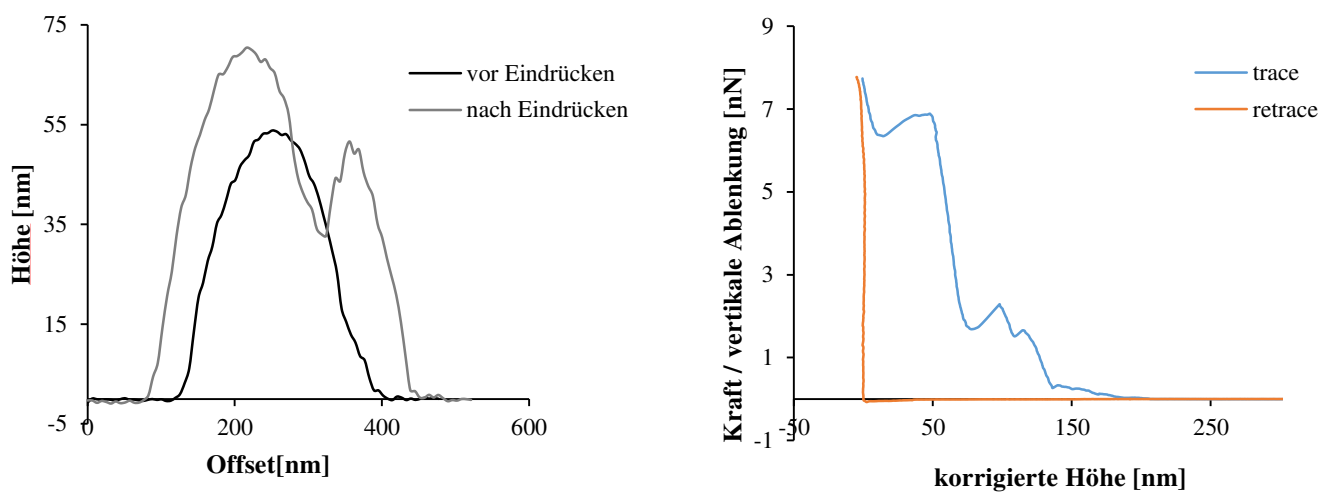


Abb. 73: Höhenprofil einer Kapsel vor und nach dem Eindrücken mit Kraftkurve (Kap. 2.6.3.3).

Der Verlauf der Kraftkurve in Abbildung 69 zeigt hier bei Kontakt mit der Kapseloberfläche einen sehr geringen Anstieg ^[114]. Durch den Widerstand der Kapsel muss weitere Kraft aufgewendet werden, die Kurve steigt daher steiler an. Der Einbruch im Kurvenverlauf zeigt zunächst die Verformung der Kapselwand. Die im weiteren Verlauf wieder steil ansteigende Kurve stellt den Widerstand der Kapselwand dar. Der Einbruch im oberen Kurventeil resultiert aus dem Durchbruch der Kapselwand. Die anschließende weitere Steigung ist ein Hinweis auf das Auftreffen auf eine harte Oberfläche (Objektträger) und zeigt ein ähnliches Verhalten wie die in Kap. 4.5.5 (Abb. 85 - 89) beschriebenen Kraftkurven. Der Kurvenverlauf beim Rückzug des Cantilevers weist nur eine minimale Adhäsion auf, die vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass die Kapselhülle beim Eindrückexperiment zerstochen wurde.

Da das Additive G50 und das Miglyol 812 für die Anwendung eher zu viskos sind, wird letzteres durch niedrigviskoses Lackleinöl ersetzt. Dadurch wird die gesamte Viskosität herabgesetzt und die Kapselbildung erleichtert.

Die Kapselsynthese, die an die Synthese zur Verkapselung von Additive G50 mit Miglyol 812 angelehnt ist, verläuft erfolgreich. Der Korrosionsinhibitor Additive G50 wird hier im Verhältnis 1:2 mit Lackleinöl vermischt und zur Kapselsynthese verwendet. Die Kapseln erweisen sich als stabil.

Die Synthese mit einem Verhältnis von Additive G50: Lackleinöl von 1:1 verläuft ebenfalls erfolgreich. Auch diese Kapseln sind stabil. Die Größenverteilung lässt sich wie folgt darstellen:

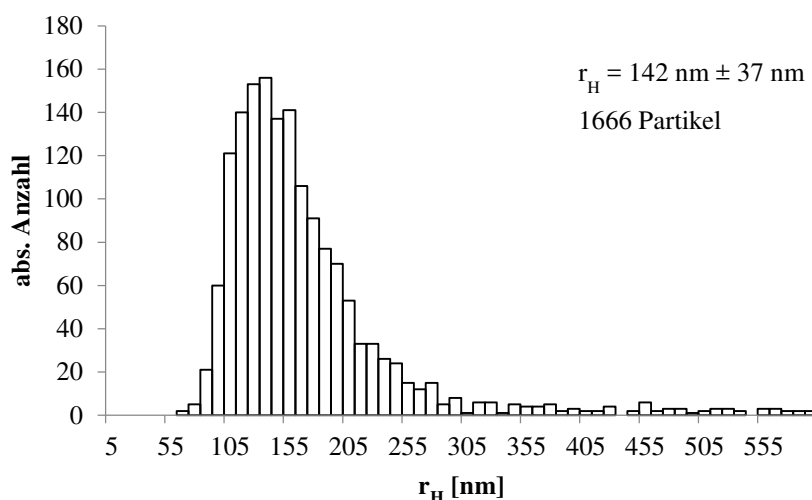


Abb. 74: Größenverteilung der Nanokapseln mit Additive G50 : Lackleinöl = 1:1.

Die Temperatur beträgt 23 °C, die Schichtdicke 3,0 μm .

Um den Anteil an Additive G50 weiter zu erhöhen, werden 2,4 ml Additive G50 mit 1,6 ml Lackleinöl gemischt und in dem Synthesansatz eingesetzt. Kapseln mit einem höheren Anteil an Additive G50 lassen sich so nicht synthetisieren. Nach der Synthese fällt immer wieder eine gelbliche ölige Substanz aus, die sich auf dem Boden des Becherglases absetzt. Durch Zurückwiegen wird ungefähr die Masse an Additive G50 und Miglyol ermittelt, die vorher eingesetzt wurde.

4.5 Darstellung galvanischer Schichten

Zur Herstellung galvanischer Schichten wird zunächst das galvanische Nickel-Bad nach *Watts* wie folgt angesetzt:

In 300 ml Wasser werden 20 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 40 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 6 g Borsäure, 0,4 Na-Saccharin und 0,1 g Synperonic PE/F68 gelöst.

Die Galvanik wird bei einer Temperatur von 50 - 70 °C, einem Strom von 360 mA und einer Gleichspannung von 6 V betrieben. Zunächst werden Kupferstreifen verwendet, deren Ausmaße 70x12 mm betragen. Die Streifen werden für eine Eintauchtiefe von 40 mm vorbereitet, in dem die Rückseite bis zur entsprechenden Höhe mit Klarlack versiegelt wird. Zur Entfettung der Streifen wird Aceton und Ethanol verwendet. Die Kupferstreifen werden 2, 5, 10 und 20 Minuten galvanisch beschichtet. Die Oberflächen werden mit dem AFM im Modus „Intermittent Contact (Air)“ (Kap. 3.3.3) untersucht.

Die durchgeführte Galvanik ergibt Schichten, die gerissen und schuppig sind. Sie sind mattglänzend, stellenweise schwarz und weisen Fehlstellen auf (Abb. 75). Da die Oberfläche erhebliche Höhenunterschiede zeigt, erweist sich die Untersuchung mit dem AFM als schwierig.



Abb. 75: Defekte galvanische Schicht.

Da die erhaltenen galvanischen Oberflächen rau und mit Fehlstellen behaftet sind, wird das galvanische Bad nun optimiert. Dazu wird die Zusammensetzung leicht verändert.

In 300 ml Wasser werden 30 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 60 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 9 g Borsäure, 0,6 Na-Saccharin und 0,15 g Synperonic PE/F68 gelöst und auf 50 °C temperiert.

Zudem werden die Parameter der Galvanik verändert und andere Materialien eingesetzt:

Die Kupferstreifen werden ersetzt durch Messinghullzellenbleche, deren Rückseite mit Abdecklack versiegelt wird. Zum Entfetten werden die Vorderseiten mit Wiener Kalk poliert und mit dest. H_2O abgespült.

Die Galvanik wird bei 24 mA, 2 V und einer Temperatur von 40 - 70 °C durchgeführt. Zusätzlich wird darauf geachtet, dass der pH-Wert des galvanischen Bades unter 4,7 liegt.

Die optimierte Galvanik zeigt glatte, glänzende und geschlossene Schichten (Abb. 72).



Abb. 76: Glänzende, geschlossene Schicht der optimierten Galvanik.

Die Ursache liegt allein in den veränderten Parametern. Die gerissene und schuppige, bläulich verfärbte Schicht weist auf zu viel Stress im galvanischen Bad hin. Dieser wird durch den höheren Strom von 360 mA verursacht.

Die Untersuchung der Oberflächen mit dem AFM ist nach der Optimierung des Bades nun gut möglich.

4.5.1 Strom- und Spannungs-Kurven während der Galvanik

Um zu prüfen, wie sich Strom und Spannung während der Galvanik verändern, werden beide Parameter gegen die Zeit gemessen.

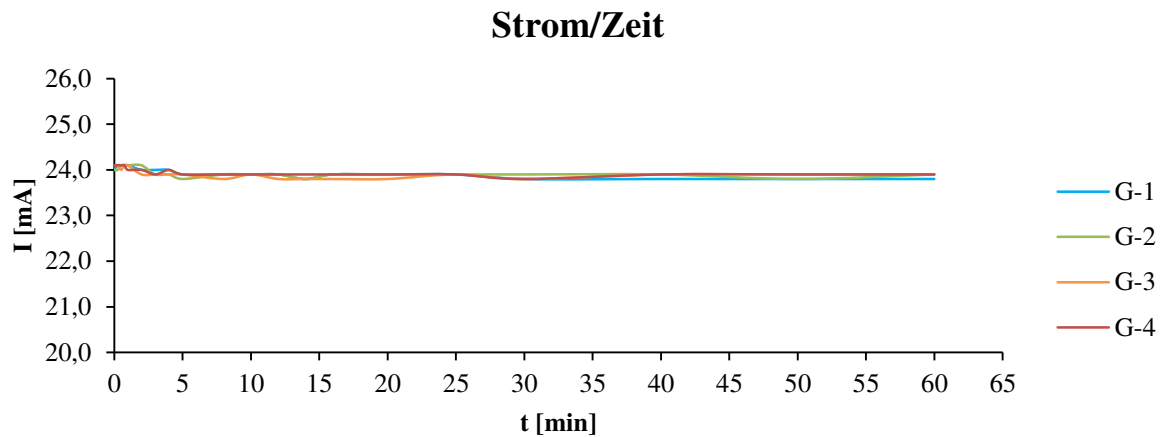


Abb. 77: Darstellung des Stroms gegen die Zeit während der Galvanik.

Der Strom bleibt konstant bei ca. 24 mA

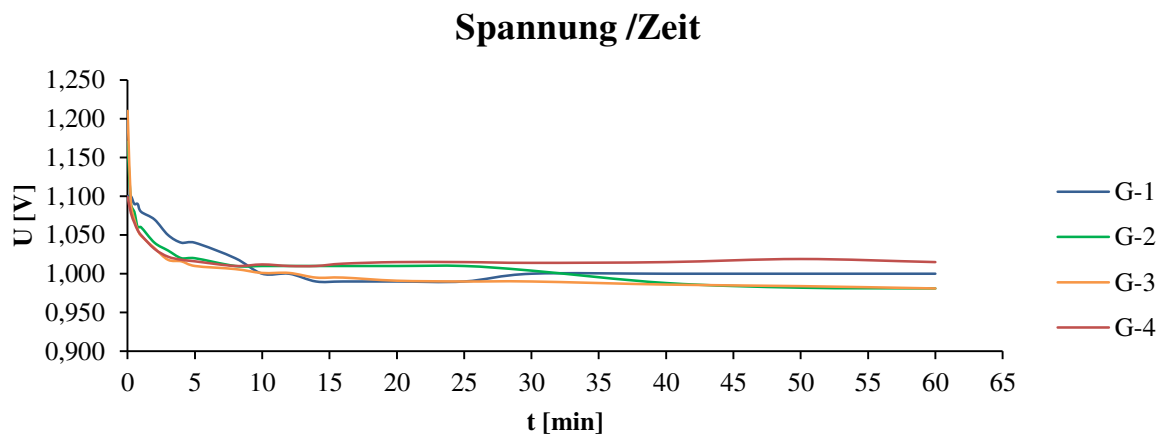


Abb. 78: Darstellung der Spannung gegen die Zeit während der Galvanik.

Sobald sich der Nickel abscheidet, fällt die Spannung von 1,1 V auf 0,9 - 1,0 V ab. Nachdem die erste Schicht abgeschieden ist, bleibt die Spannung ebenfalls konstant.

Während der galvanischen Beschichtung bleibt der Strom konstant bei ca. 24 mA. Die Spannung fällt jedoch direkt zu Beginn um ca. 0,1 - 0,2 V ab. Die Veränderung liegt an der Abscheidung des Nickels auf dem Messing. Sobald der Prozess startet, ändert sich der

Widerstand. Dieser wird kleiner, während sich die Leitfähigkeit erhöht. Sobald sich die erste Nickelschicht komplett abgeschieden hat, bleibt auch der Strom konstant. Dies wird bestätigt durch die unterschiedlichen spezifischen Widerstände. Messing besitzt einen spezifischen Widerstand von $0,07 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$, Nickel einen von $0,0693 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ ^[123].

4.5.2 Oberflächencharakterisierung

Die AFM-Aufnahme einer gereinigten Messingoberfläche zeigt dieses Höhenabbild:

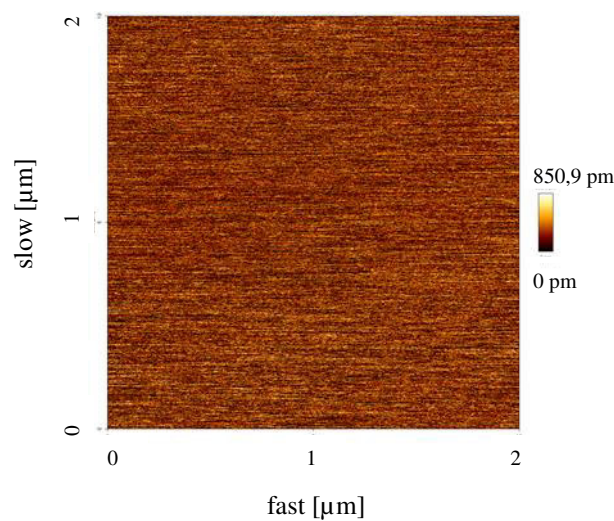


Abb. 79: AFM-Aufnahme einer gereinigten Messingoberfläche (Höhe)

Nach der Optimierung der Galvanik haben sich geschlossene, glatte und glänzende Nickelschichten auf dem Messing abgeschieden. Diese lassen sich gut mit dem AFM untersuchen und zeigen folgende Oberflächen:

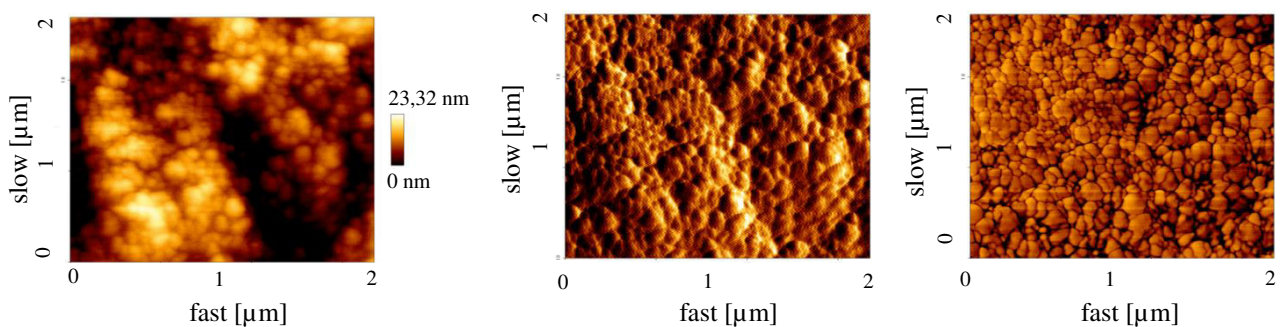


Abb. 80: AFM-Aufnahmen eines 3 μm dicken reinen Nickelniederschlags, (Höhe-, Errorsignal- und Phasenbild).

Die Struktur des abgeschiedenen Nickelniederschlags ist gut zu erkennen (Abb. 80, siehe auch Abb. 12, Kap. 2.4.1.5) ^[54].

4.5.3 Passivierung

Um festzustellen, ob die abgeschiedene Nickelschicht von der Unterseite ebenfalls glatt, glänzend und geschlossen ist, wird ein Messingstreifen passiviert und anschließend galvanisch beschichtet.

Nach der Passivierung wird der galvanisch beschichtete Messingstreifen gebogen, um die Nickelschicht abzulösen. Die Schicht lässt sich wie eine Folie abziehen (Abb. 77).



Abb. 81: Nickelschicht auf einer passivierten Messingoberfläche.

Die Unterseite sieht ebenfalls glatt und glänzend aus. An der nicht komplett abgelösten Nickelschicht lässt sich die Eigenspannung durch das Aufrollen gut erkennen. Die Kaliumdichromat-Lösung darf nur sehr vorsichtig und kurz abgespült werden, ansonsten wird alles abgewaschen und die Nickelschicht haftet wieder sehr fest auf der Unterlage.

4.5.4 Galvanische Schichten ölgefüllter und kationischer Nanokapseln

Da die galvanisch abgeschiedene Oberfläche erhebliche Höhenunterschiede zeigt, erweist sich die Untersuchung mit dem AFM als schwierig. Es sind nur sehr wenige in die Oberfläche eingebettete Kapseln vorhanden. Dies Ergebnis zeigt sich sowohl für den Standardansatz der Kapseldispersion als auch für den Ansatz der kationischen Kapseln mit Benzalkoniumchlorid. Letztere haben sich in der Galvanik außerdem als maximal stabil über einen Zeitraum von 10 Minuten gezeigt. Schon beim Einbringen der Kapseldispersion hat sich eine viskose Schicht gebildet. Im weiteren Verlauf ist ein Ölfilm auf dem Nickelbad zu erkennen, der von zerstörten Kapseln herrührt. Das Benzalkoniumchlorid bildet vermutlich sehr kurze Ketten, die zu einer instabilen Polymerhülle führen. Diese Kapselvariante ist somit für die Galvanik

ungeeignet. Die einzige entstandene galvanische Schicht ist schwarz, körnig und nicht geschlossen. Da die Oberfläche erhebliche Höhenunterschiede zeigt, erweist sich die Untersuchung mit dem AFM in diesem Fall als undurchführbar.

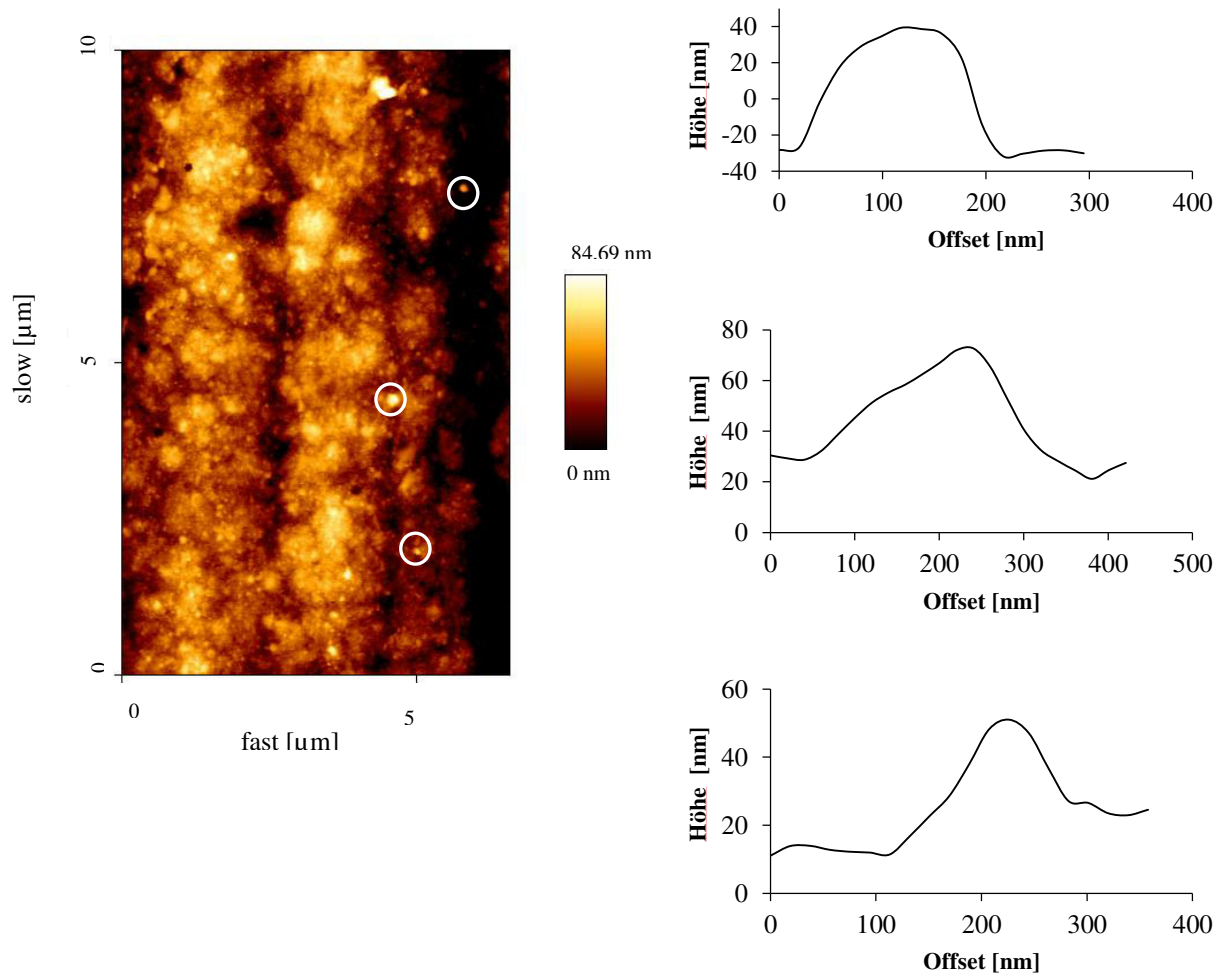


Abb. 82: Wenige eingebettete ölfüllte Kapseln in galvanischer Schicht mit passenden Höhenprofilen.

Auf den beschichteten Oberflächen werden nur vereinzelt Nanokapseln gefunden. Den Grund hierfür liefert das ermittelte Zeta-Potential der ölfüllten Standard-Nanokapseln, welches negativ ist (Kap. 4.2). Ein negatives Zeta-Potential ist für die Implementierung der Kapseln mittels Galvanik hinderlich, denn die Kapseln werden an der Anode (positiv) abgeschieden, das Metall hingegen an der Kathode. Daher werden die Nanokapseln für die Galvanik dahingehend optimiert. Ziel ist es, stabile Nanokapseln zu erhalten, die ein positives Zeta-Potential besitzen.

4.5.5 Galvanische Schichten kationischer Nanokapseln mit Chitosan

Unter dem AMF ist zu erkennen, dass in die Nickelschicht sehr viele Nanokapseln integriert sind. Das positive Zeta-Potential der mit Chitosan ummantelten Kapseln lässt diese zur richtigen Elektrode (Kathode) wandern. Da die Kapseln jetzt nicht nur durch Rühren und durch die Wanderung der Nickelatome mitgerissen werden, sondern bedingt durch ihre positive Ladung mitwandern, sind viel mehr Kapseln auf der Oberfläche zu erkennen. Diese haben sich gleichmäßig auf der Schicht verteilt.

In Abb. 83 sind der Übersicht wegen nur einige der Kapseln markiert.

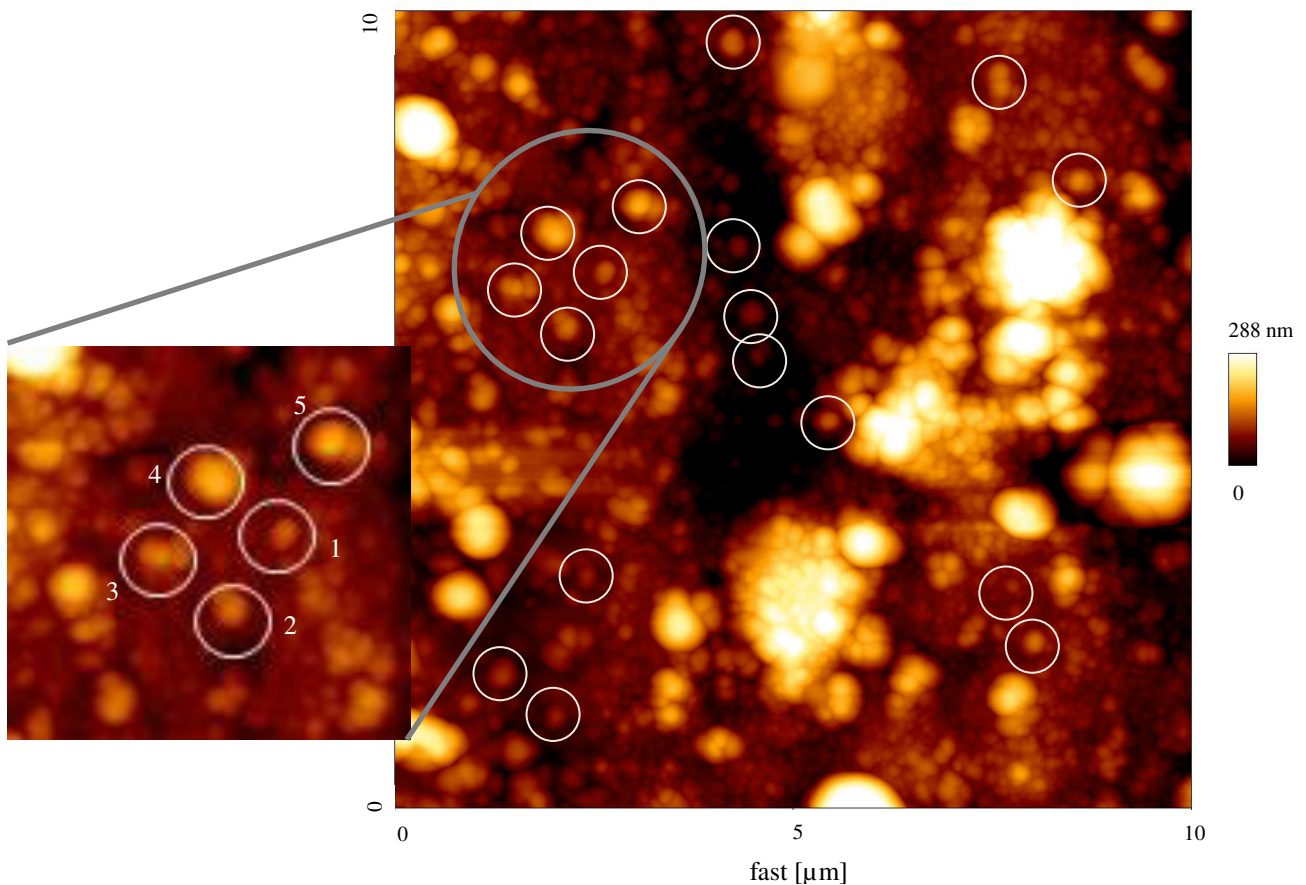


Abb. 83: Kationische Kapseln auf einer Nickelschicht.

Die Eindrückversuche der hervorgehobenen Kapseln liefern folgende Ergebnisse:

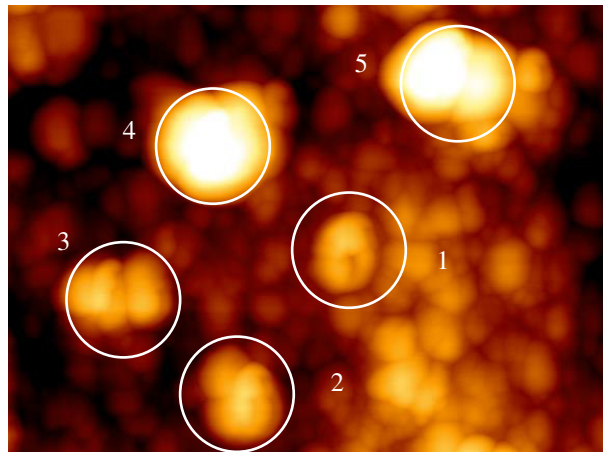


Abb. 84: Kapseln nach dem Eindrückversuch.

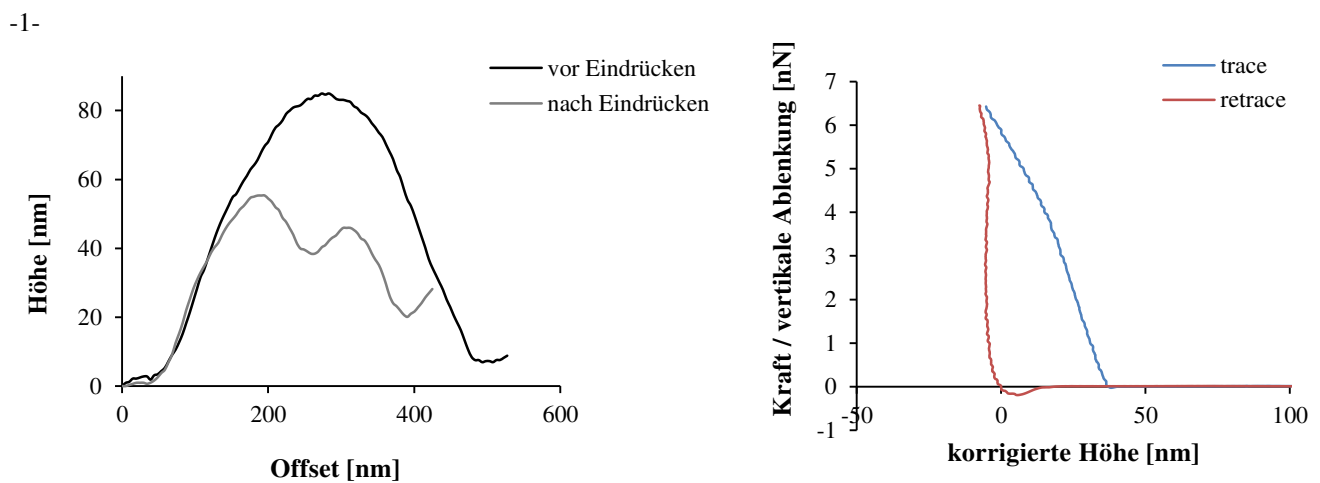


Abb. 85: Höhenprofil der Kapsel -1- vor und nach dem Eindrückversuch mit Kraftkurve.

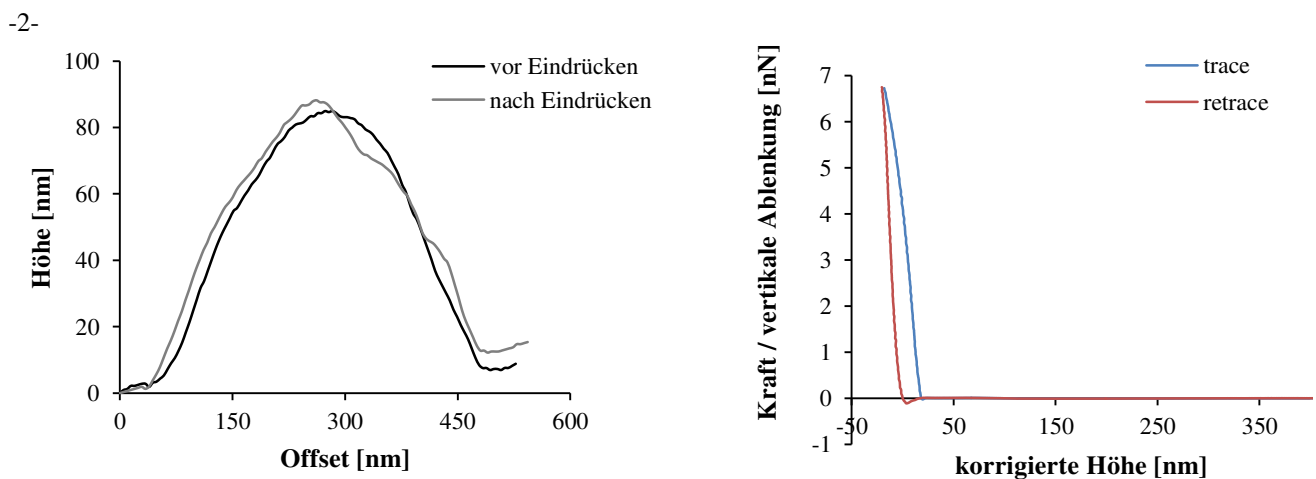


Abb. 86: Höhenprofil der Kapsel -2- vor und nach dem Eindrückversuch mit Kraftkurve.

-3-

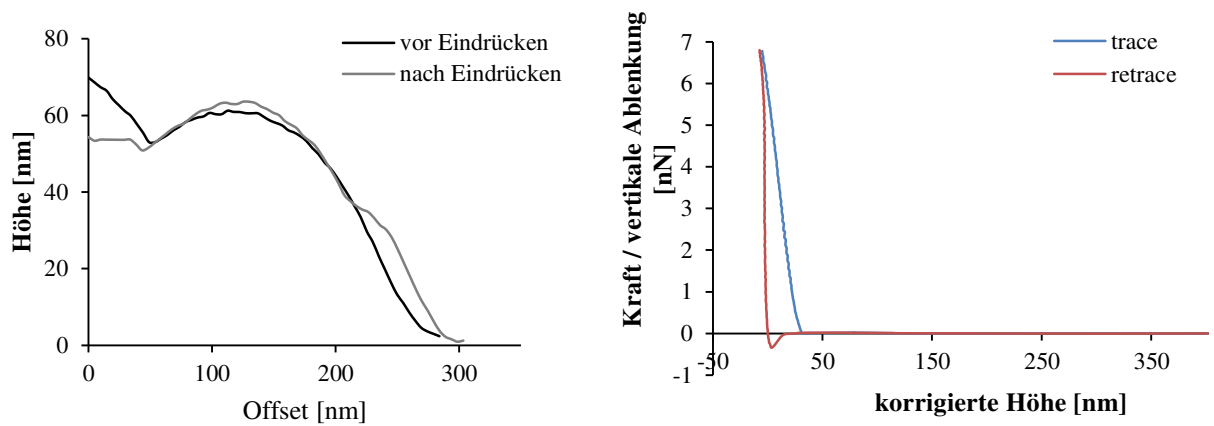


Abb. 87: Höhenprofil der Kapsel -3- vor und nach dem Eindrückversuch mit Kraftkurve.

-4-

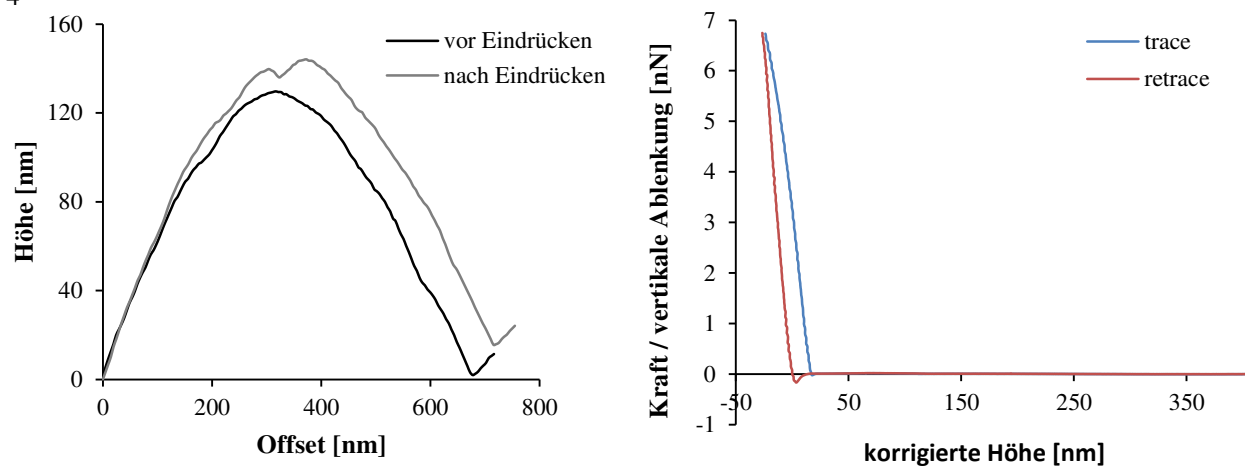


Abb. 88: Höhenprofil der Kapsel -4- vor und nach dem Eindrückversuch mit Kraftkurve.

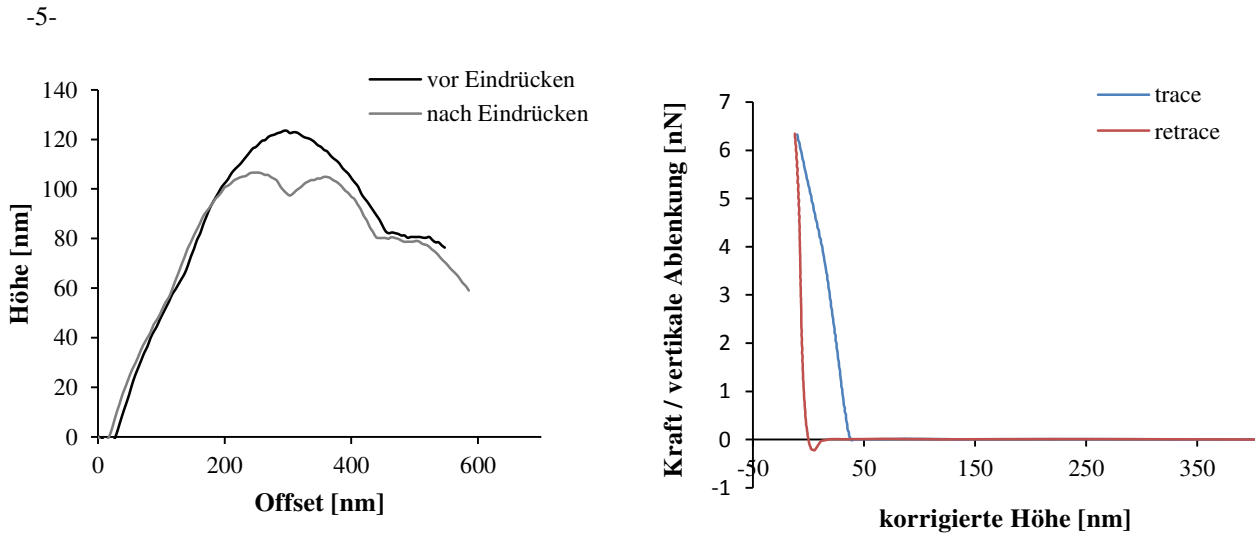


Abb. 89: Höhenprofil der Kapsel -5- vor und nach dem Eindrückversuch mit Kraftkurve

Nach dem Eindrücken kann man an den Kapseln eine deutliche Veränderung erkennen. Einige dieser Kapseln weisen eine Falz an der Eindrückstelle auf, andere, die mehr am Rand getroffen wurden, zeigen eine Schulter im Höhenprofil. Eine geringfügige Verbreiterung, wie zuvor beschrieben, ist ebenfalls zu beobachten.

Der Start des nahezu senkrechten Anstiegs der Kraftkurve zeigt den Kontakt mit der Probenoberfläche. Die konstante Steigung der Kraftkurve beim Eindrückversuch lässt auf ein härteres Objekt schließen ^[114]. Der obere, etwas flachere Bereich der Steigung spiegelt den Prozess des Eindrückens wider. Die Eindrücktiefe bei den mit einer Nickelschicht überzogenen Kapseln ist wesentlich geringer, als die einer unbeschichteten Nanokapsel (Kap. 4.4.3). Beim Hochfahren der Cantileverspitze sind im Kurvenverlauf die Adhäsionskräfte deutlich zu erkennen.

4.6 Nachweis der Funktionalisierung der galvanischen Schicht

4.6.1 Nachweis durch Nanokapseln mit Farbstoff

Um nachzuweisen, dass die mit Sudanblau gefüllten Nanokapseln in die galvanische Schicht integriert sind, wird diese in eine Petrischale gelegt, mit Aceton bedeckt und stehen gelassen. Von diesem Aceton wird eine Probe mittels UV / Vis untersucht. Die Probe wird dann mit einem Metallreißstift zerkratzt, wieder mit Aceton bedeckt und stehen gelassen, damit sich die gesamte Farbe aus den zerstörten Kapseln in dem Aceton löst. Von diesem Aceton wird ebenfalls eine Probe mittels UV / Vis untersucht.

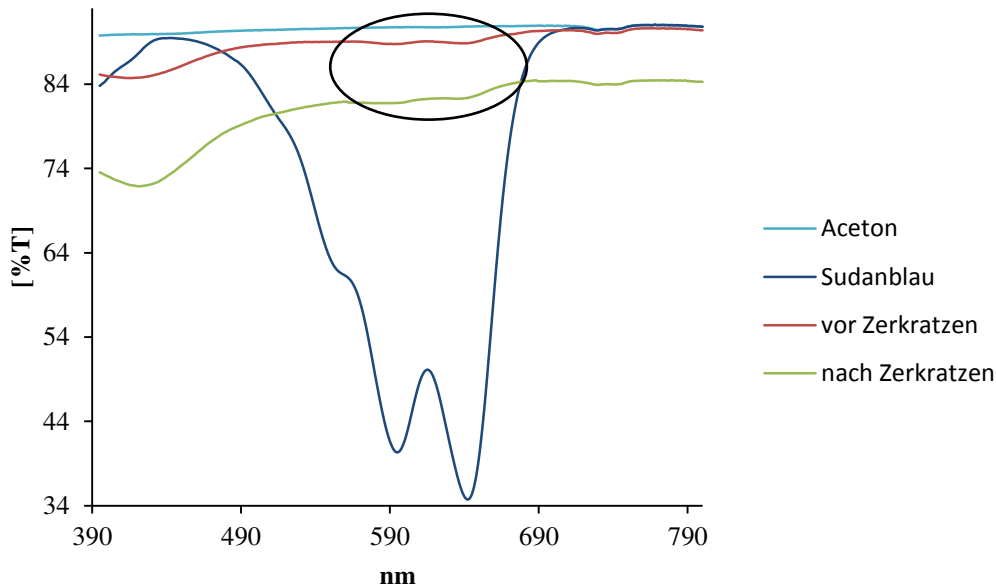


Abb. 90: UV / Vis-Spektrum von Aceton, Sudanblau und der galvanischen Schicht vor und nach dem Zerkratzen.

Das Spektrum des Sudanblau zeigt 2 Minima: das erste bei 642 nm, das zweite bei 595 nm. Bei den entsprechenden Werten zeigen auch die Proben eine leichte Verminderung in den Kurven. Diese sind jedoch nicht aussagekräftig, da die eingekapselte Menge an Farbstoff zu gering ist.

4.6.2 Nachweis durch Nanokapseln mit Duftstoff

In die Kapsel wird Limonen eingeschlossen, um zu prüfen, ob dieser sich nach der galvanischen Abscheidung in der Nickelschicht befindet. Die galvanischen Schichten sind geschlossen, glatt und glänzend. Sie werden mit Wasser abgespült und sind zu diesem Zeitpunkt völlig geruchslos. Mit einem Metallreißstift wird die Oberfläche zerkratzt. Im Anschluss duftet es nach Zitrone. Dieser Geruch bestätigt die Vermutung, dass Nanokapseln in die Metalloberfläche eingebracht werden können und diese durch mechanische Beanspruchung zerstört werden und den Duftstoff freisetzen. Im Gegensatz zu dem Versuch mit dem eingekapselten Farbstoff ist hier eine sensorische Detektion möglich.

4.6.3 Nachweis durch Vernickelung mit Stromumkehr

Nachdem die Pole der galvanischen Anlage für 30 Sekunden vertauscht wurden, ist schon erste Veränderung zu erkennen. Die Oberfläche der abgeschiedenen Nickelschicht ist immer noch geschlossen und silbrig glänzend. An den Kanten sind jedoch bereits schwarze, leicht glänzende Streifen zu erkennen. Nach 2 Minuten hat sich die rechte Hälfte der Probe schwarz verfärbt. Der rechte Rand hat einen Blaustich bekommen. Diese Hälfte ist mit sehr feinen hellen waagerechten Streifen durchzogen, die durch das Rühren entstanden sind. Die linke Hälfte ist immer noch silbrig. Beide Hälften sind matt.

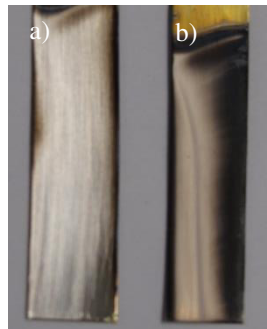


Abb. 91: Galvanische Schichten: Vernickelung mit Stromumkehr für a) 30 Sekunden, b) 2 Minuten.

Bei der Vernickelung mit Stromumkehr ist zu beachten, dass der Strom häufig umgekehrt wird ^[124]. Wird der Watts'sche Nickelelektrolyt verwendet, wird der Strom für weniger als 2 s kathodisch, dann $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{25}$ der Zeit der kathodischen Periode anodisch geschaltet. Bei Stromdichten von $10 - 50 \text{ mA/dm}^2$ werden glatte, glänzende Niederschläge abgeschieden ^[54]. Dies Verfahren wird selten angewandt. Für dieses Experiment wäre die Verwendung eines Galvanostaten notwendig, der die kurzen zeitlichen Intervalle schalten kann.

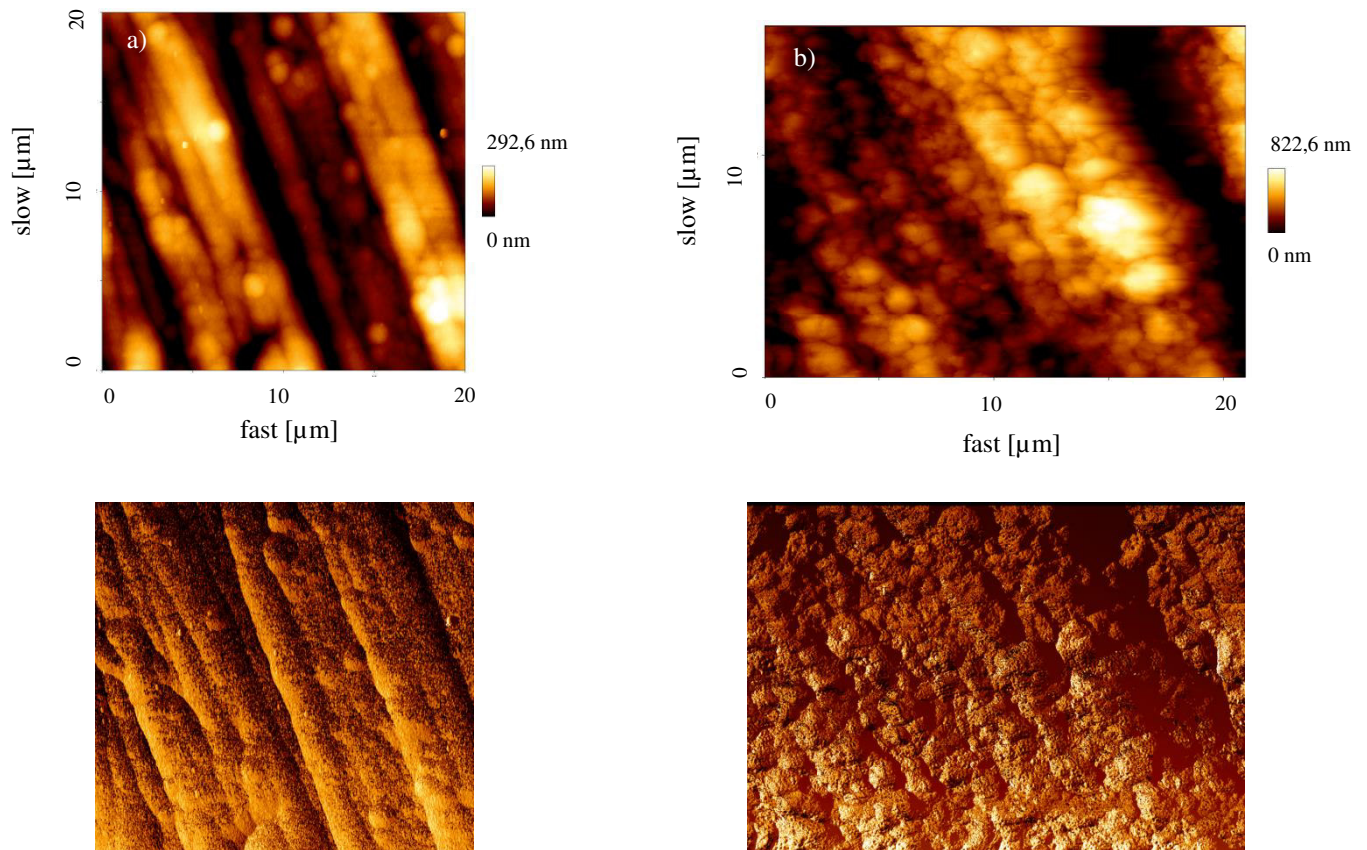


Abb. 92: AFM-Aufnahmen (oben Höhe, unten Phasenverschiebung) der Nickeloberflächen mit Stromumkehr, a) Stromumkehr für 30 Sekunden (links) , b) Stromumkehr für 2 Minuten (rechts).

Die AFM-Aufnahmen (Abb. 92) zeigen ein Wellenprofil, das bei Probe a) sehr gut erkennbar ist. Bei Probe b) liegt die metallische Schicht in Inseln vor. Die vereinzelt Höhen, die zu erkennen sind, haben Durchmesser, die im μm -Bereich liegen. Sie sind somit keine Nanokapseln, die wieder freigelegt wurden. Die Abbildung der Phasenverschiebung bestätigt das.

4.6.4 Nachweis durch Anätzen der galvanischen Schicht

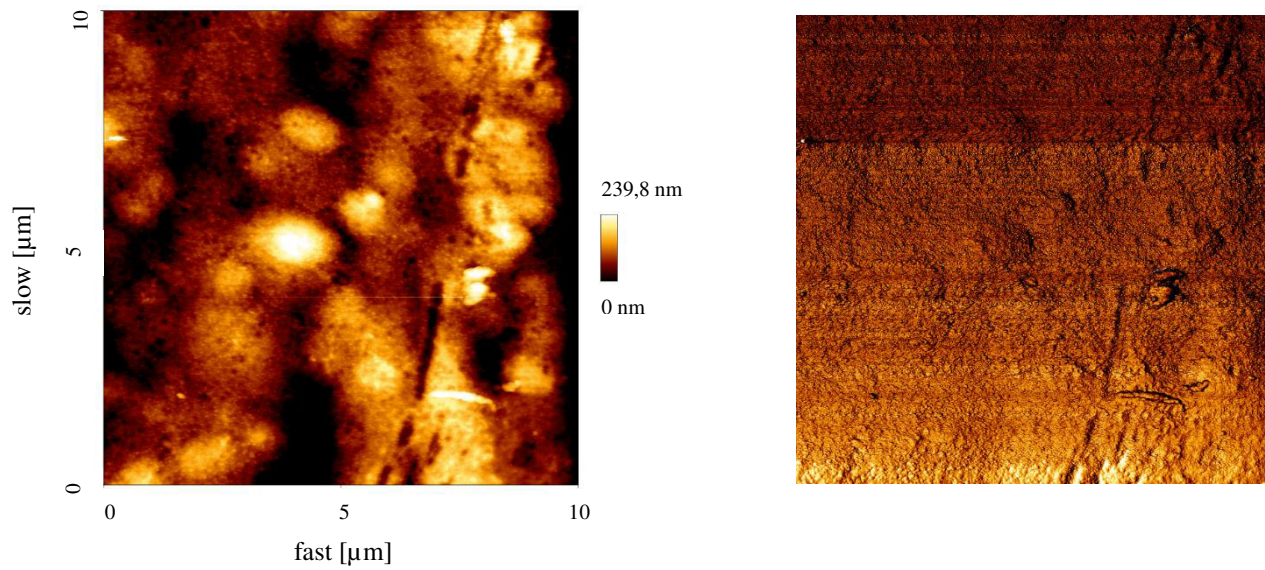


Abb. 93: AFM-Aufnahme der mit 0,25 M FeCl_3 angeätzten galvanischen Nickel-Kompositschicht, $t = 10$ s, links Höhe, rechts Phasenverschiebung.

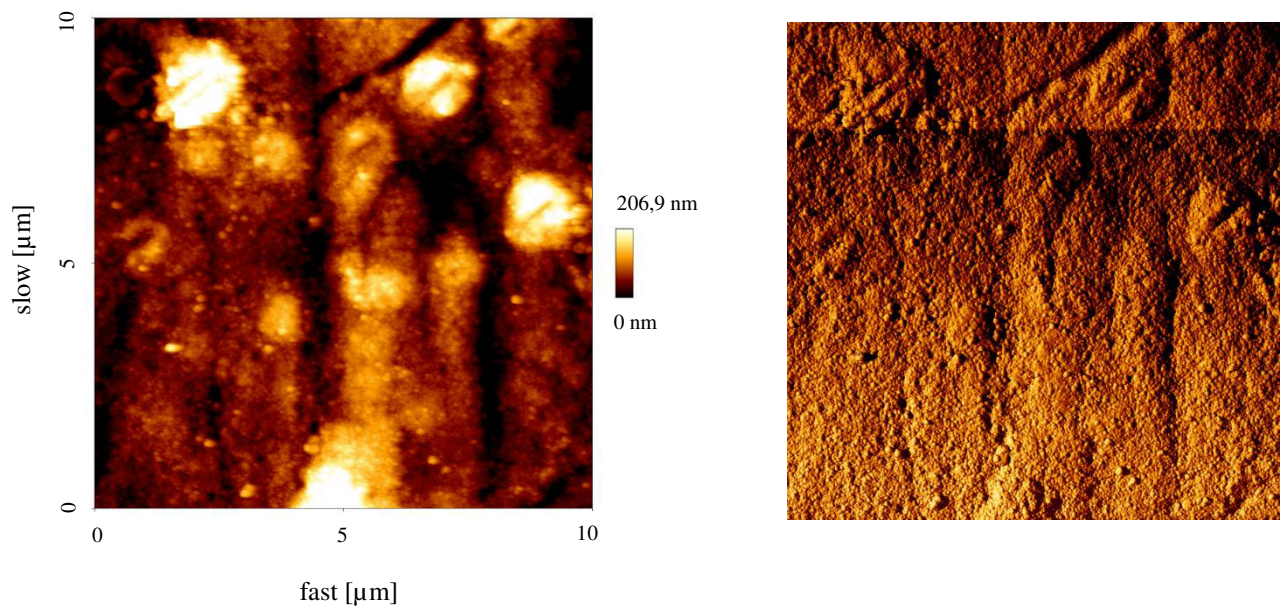


Abb. 94: AFM-Aufnahme der mit 0,25 M FeCl_3 angeätzten galvanischen Nickel-Kompositschicht, $t = 20$ s, links Höhe, rechts Phasenverschiebung.

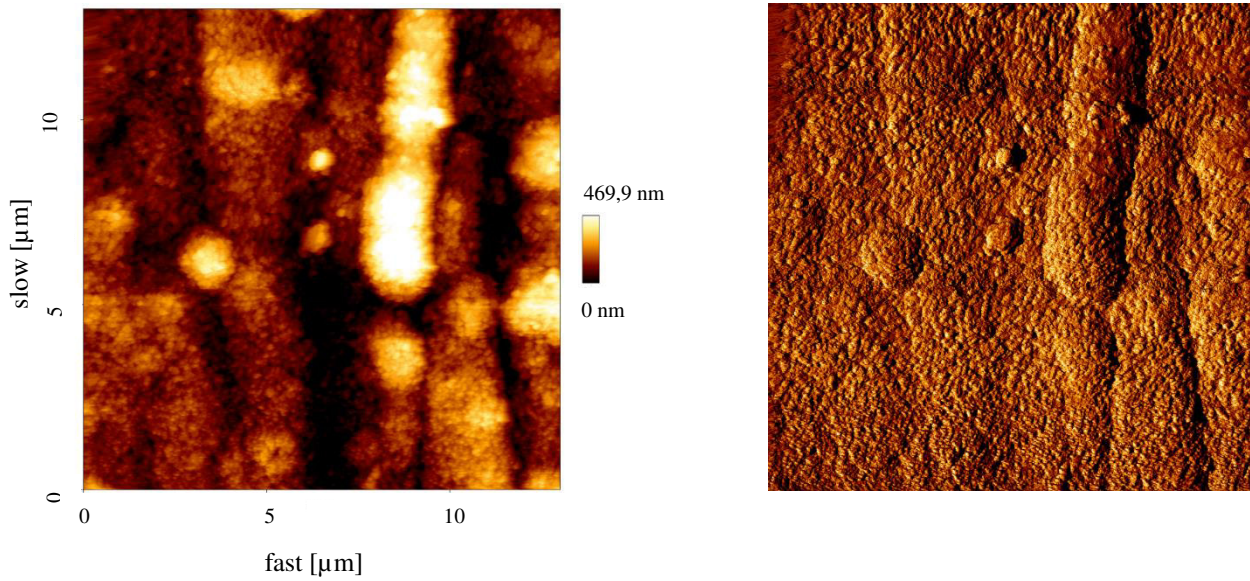


Abb. 95: AFM-Aufnahme der mit 0,25 M FeCl₃ angeätzten galvanischen Nickel-Kompositschicht, t = 25 s, links Höhe, rechts Phasenverschiebung.

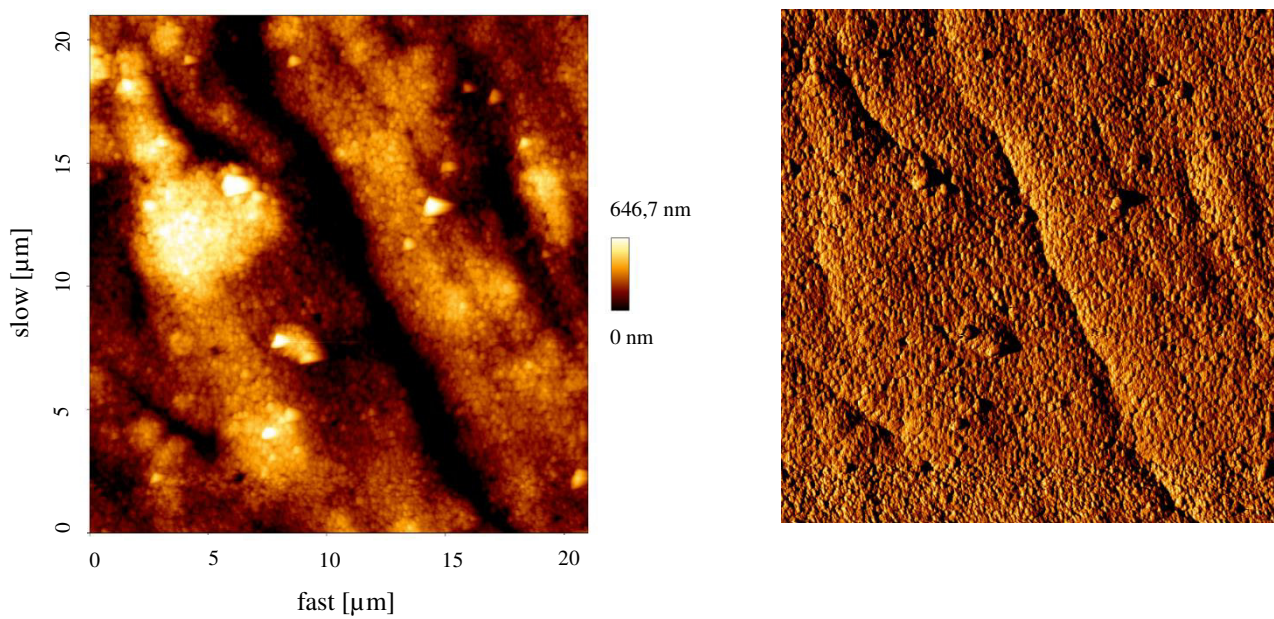


Abb. 96: AFM-Aufnahme der mit 0,25 M FeCl₃ angeätzten galvanischen Nickel-Kompositschicht, t = 30 s, links Höhe, rechts Phasenverschiebung.

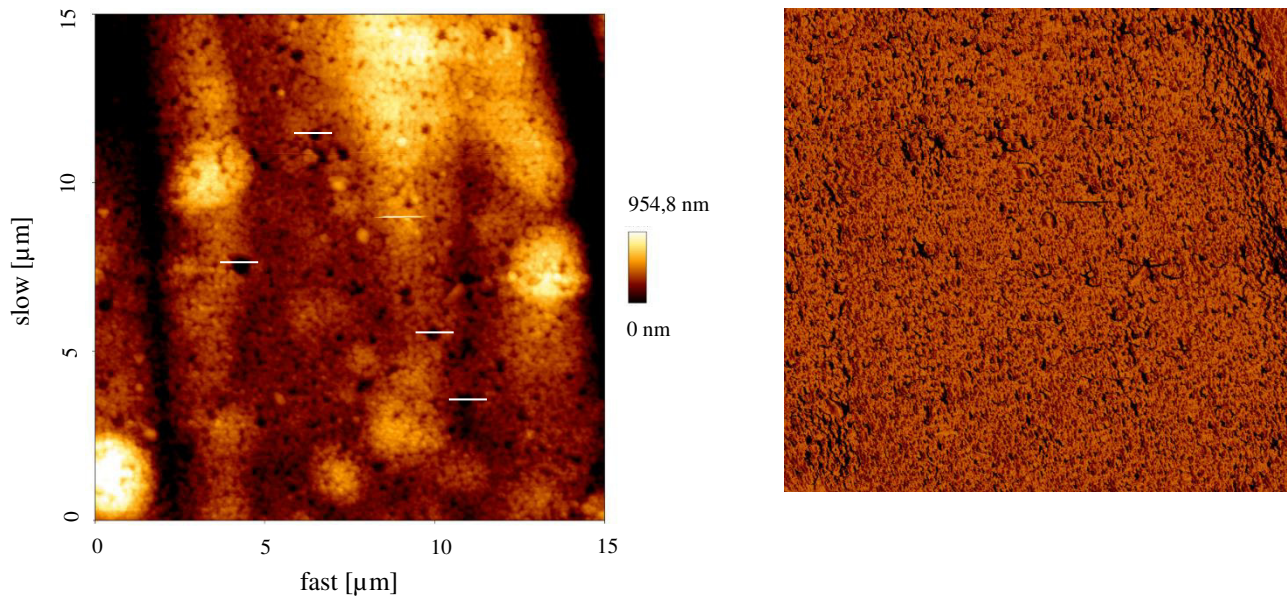


Abb. 97: AFM-Aufnahme der mit 0,25 M FeCl_3 angeätzten galvanischen Nickel-Kompositschicht, $t = 32$ s, links Höhe, rechts Phasenverschiebung.

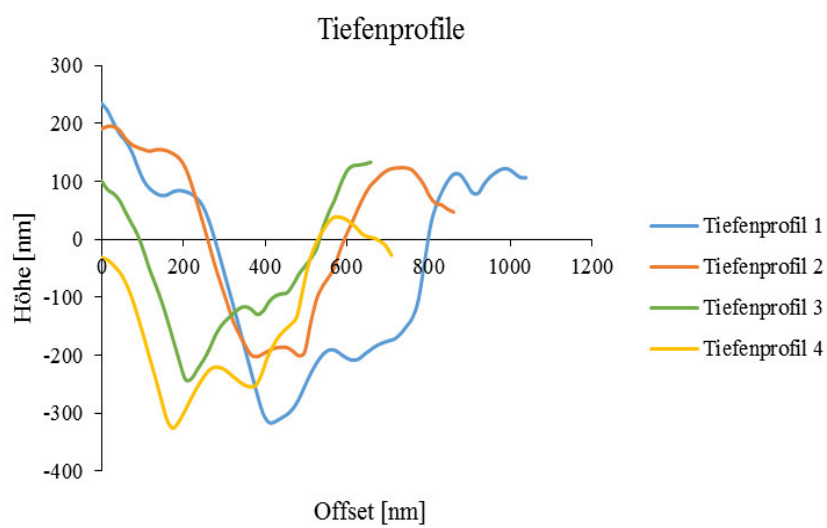


Abb. 98: Zusammenstellung der Tiefenprofile der für $t = 32$ s angeätzten Nickel-Kompositschicht.

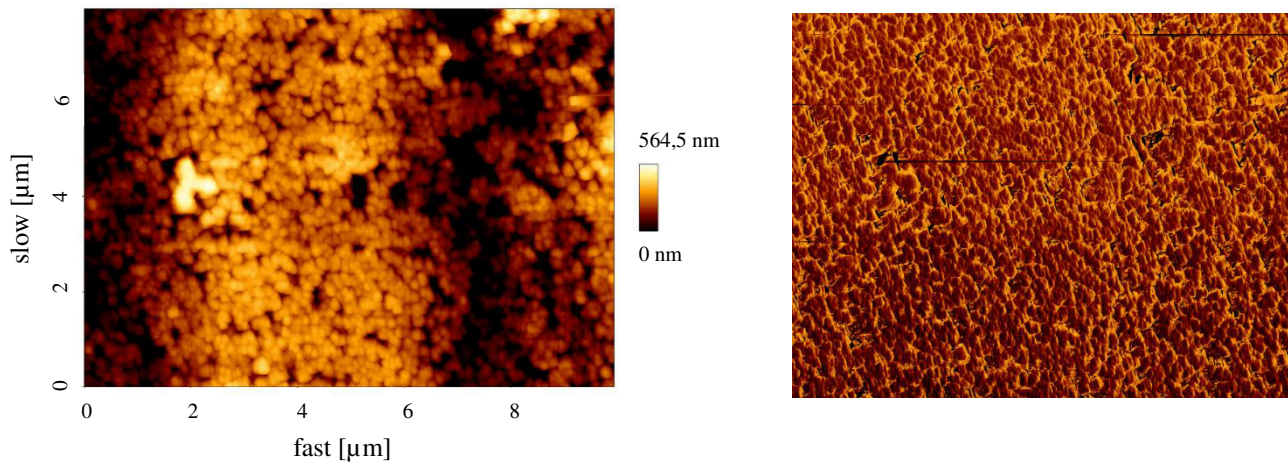


Abb. 99: AFM-Aufnahme der mit 0,25 M FeCl_3 angeätzten galvanischen Nickel-Kompositschicht, $t = 34$ s, links Höhe, rechts Phasenverschiebung.

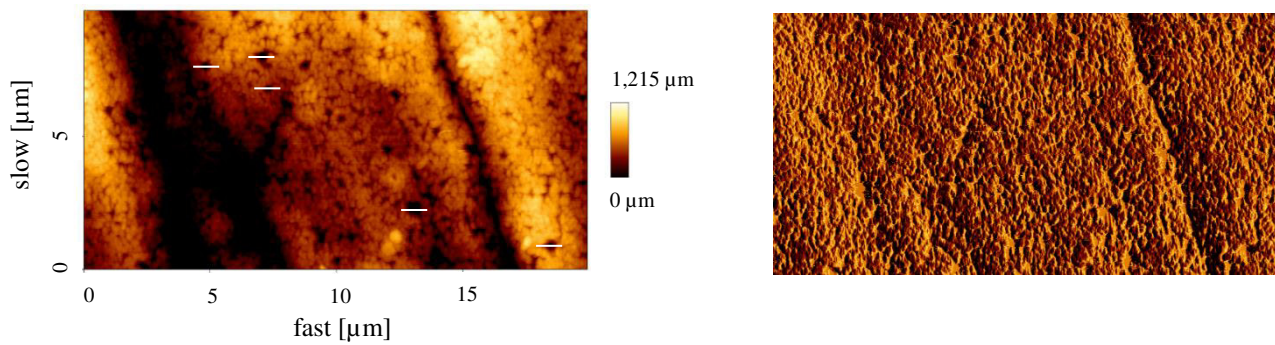


Abb. 100: AFM-Aufnahme der mit 0,25 M FeCl_3 angeätzten galvanischen Nickel-Kompositschicht, $t = 36$ s, links Höhe, rechts Phasenverschiebung.

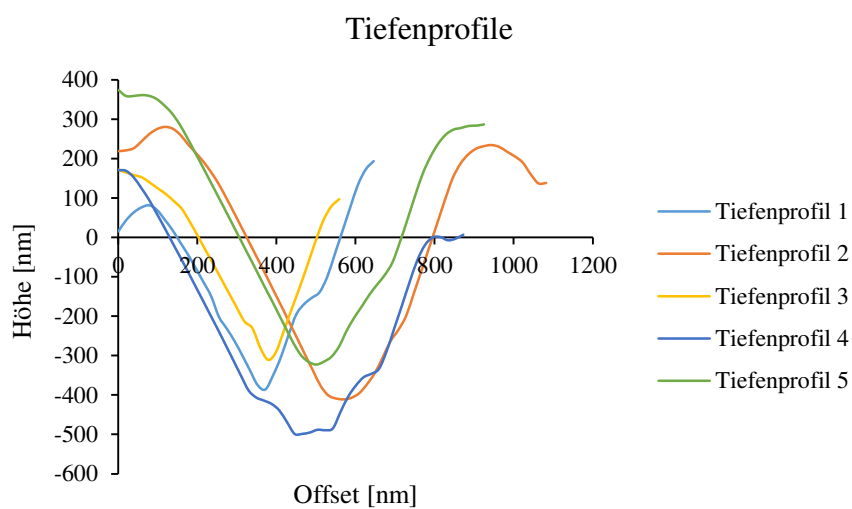


Abb. 101: Zusammenstellung der Tiefenprofile der für $t = 36$ s angeätzten Nickel-Kompositschicht.

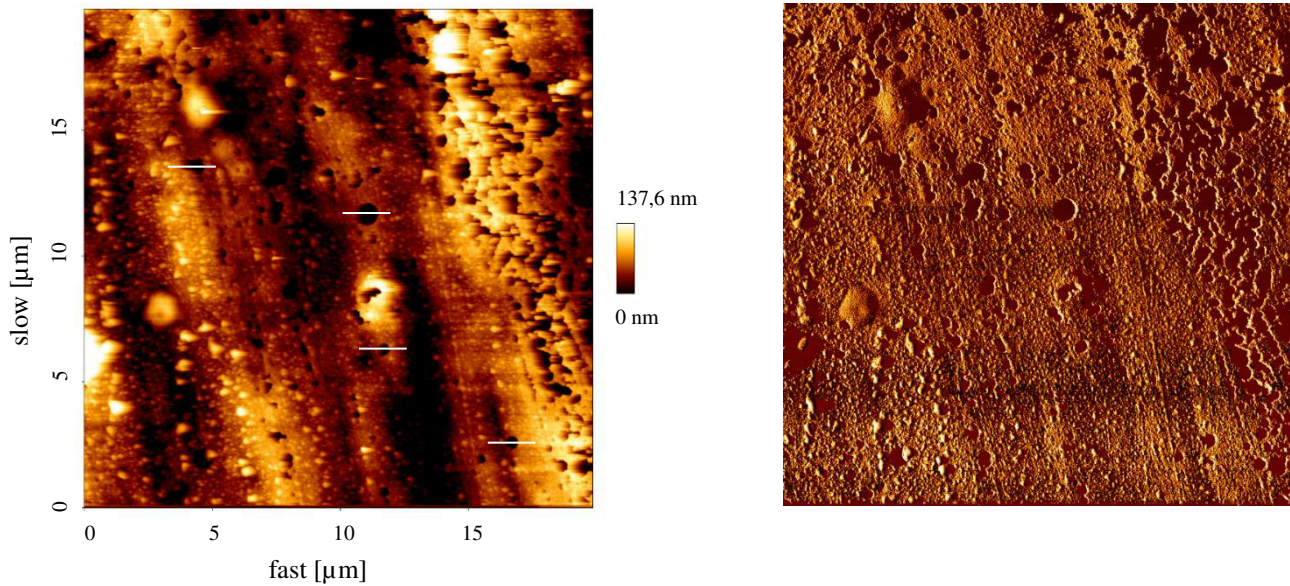


Abb. 102: AFM-Aufnahme der mit 0,25 M FeCl_3 angeätzten galvanischen Nickel-Kompositschicht, $t = 37$ s, links Höhe, rechts Phasenverschiebung.

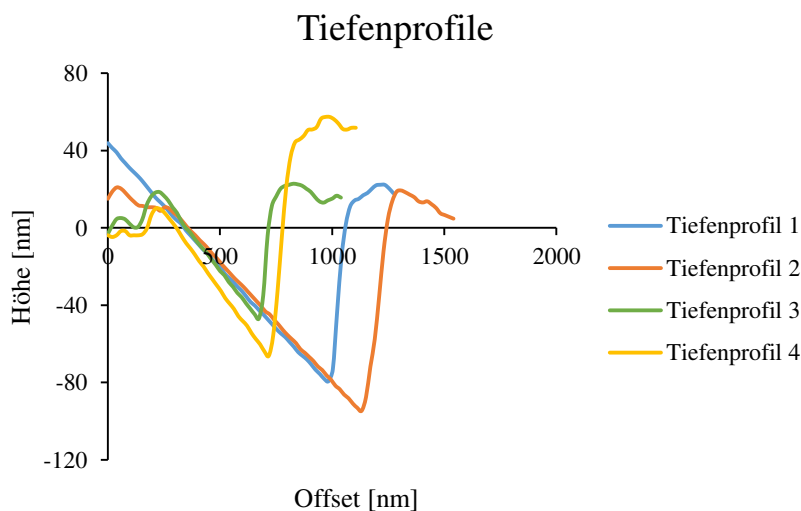


Abb. 103: Zusammenstellung der Tiefenprofile der für $t = 37$ s angeätzten Nickel-Kompositschicht.

Die bis zu 30 Sekunden angeätzten Oberflächen zeigen Kapseln, die von Nickel überzogen sind. Nach einer Einwirkzeit des Eisen(III)-chlorid-Lösung von 32 Sekunden sind zusätzlich auch Vertiefungen im Höhenprofil zu erkennen, die die Größe von eingebetteten Kapseln besitzen. Weiteres Anätzen zeigt mehrere dieser Vertiefungen. Nach 37 Sekunden sind fast alle Kapseln verschwunden und es werden nur noch Vertiefungen dargestellt. Die Schicht besteht zu diesem Zeitpunkt nur noch aus Inseln, und ist fast bis auf das Messing weggeätzt. Während dieses Prozesses konnte keine Kapsel so freigelegt werden, dass sie aus dem Nickel herauschaut. Entweder sind alle Kapseln noch von Nickel überzogen oder sie werden durch

den Prozess des Anätzens komplett entfernt. Eine weitere Untersuchung mittels AFM-IR ist somit nicht möglich.

4.7 Nachweis der Oberflächenfunktionalisierung durch inhibitorhaltige Nanokapseln

4.7.1 Nachweis des Korrosionsschutzes durch Oberflächenfunktionalisierung

Zunächst wird der Korrosionsschutz durch einen neutralen Salzsprühtest (NSS) überprüft. Die Proben werden dazu in einer Salzsprühkammer der Prüfung nach DIN EN ISO 9227 unterzogen.

Nach 120 Stunden werden die Proben aus der Salzsprühkammer entnommen und begutachtet.

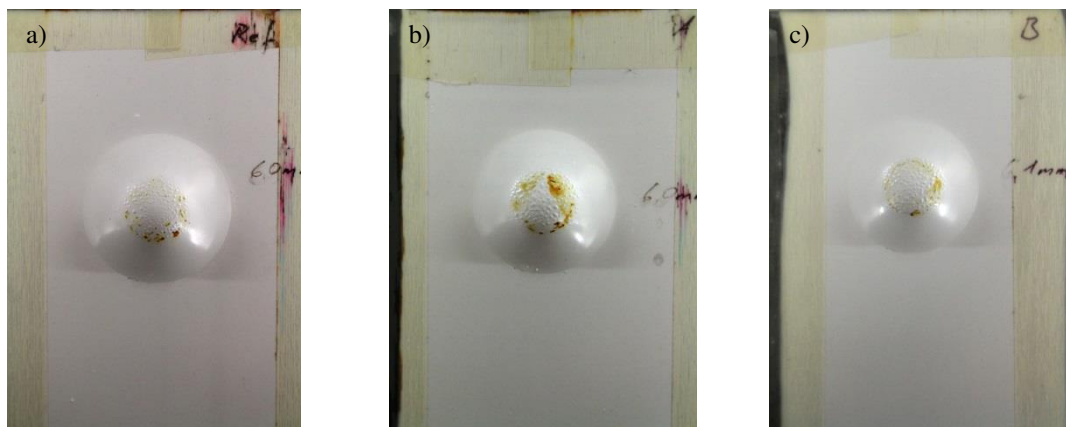


Abb. 104: Proben nach 120 h NSS

- a) reiner Primer
- b) Primer mit 5% Additive G50-Nanokapseln
(Additive G50 : Miglyol 812 = 1:2; 10%ig)
- c) Primer mit 10% Additive G50-Nanokapseln
(Additive G50 : Lackleinöl = 1:1; 3,2%ig).

Die mit Lackleinöl hergestellten Additive G50-Nanokapseln sind in ihrer Wirkungsweise besser als die mit Miglyol 812 hergestellten. Der Primer, welchem die Lackleinöl-Additive G50-Nanokapseln zugesetzt wurden, zeigt besseren Korrosionsschutz, als die Referenzprobe mit dem reinen Primer.

Miglyol 812 scheint das System negativ zu beeinflussen, da es sich um ein nicht-trocknendes Öl handelt. Im Gegensatz dazu ist Lackleinöl ein oxidativ trocknendes Öl. Dies trocknet unter Sauerstoffatmosphäre und bildet eine feste Schicht. Die enthaltenen Doppelbindungen

vernetzen und bilden somit ein Harz. Die Lackleinöl/Additive G50-Nanokapseln stabilisieren das System.

Die Proben, die zusätzlich die Nanocontainer mit Zinkmolybdat und Calciummolybdat von Materia Nova, Belgien, enthalten, liefern nach 120 Stunden diese Ergebnisse:

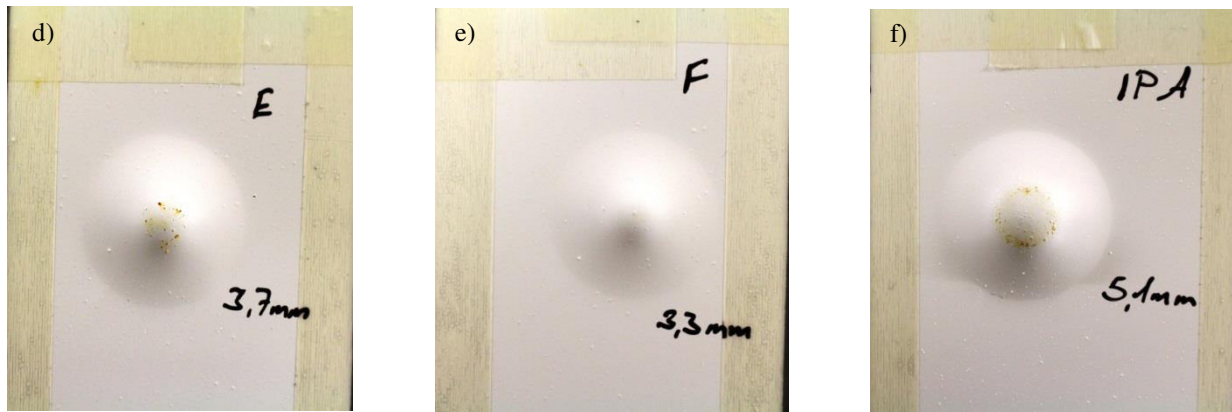


Abb. 105: Proben nach 120 h NSS

- d) Primer mit 10% Additive G50-Nanokapseln (Additive G50 : Lackleinöl = 1:1; 3,2%ig) und 1,5% Nanocontainern mit Zinkmolybdat
- e) Primer mit 10% Additive G50-Nanokapseln (Additive G50 : Lackleinöl = 1:1; 3,2%ig) und 1,5% Nanocontainern mit Calciummolybdat
- f) IPA-Primer mit Nanocontainern mit Calciummolybdat und Additive G50-Nanokapseln (von Dr. Wanner, Fraunhofer IPA, Stuttgart).

Die Proben, die aus einer Kombination von Nano-(Additive G50/Lackleinöl)-Kapseln und 1,5% Nanocontainern bestehen, zeigen eine bessere Schutzwirkung vor Korrosion als die Referenzprobe. In dieser Kombination wirken die Nanocontainer mit Calciummolybdat besser als die Nanocontainer mit Zinkmolybdat. Die effektivste Kombination gegen Korrosion, die in der Versuchsreihe geprüft wurde, ist eine Kombination aus Nano-(Additive G50/Lackleinöl)-Kapseln und Nanocontainern mit Calciummolybdat.

Der IPA-Primer mit Nanocontainern mit Calciummolybdat und Additive G50-Nanokapseln wirkt besser als die Referenz, es zeigen sich jedoch mehr Korrosionsprodukte als in der Kombination Primer mit 10% Additive G50-Nanokapseln (Additive G50 : Lackleinöl = 1 : 1; 3,2%ig) und 1,5% Nanocontainern mit Calciummolybdat.

Um die positiven Ergebnisse aus dem neutralen Salzsprühtest zu bestätigen, wird der Korrosionsschutz mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) nachgewiesen.

Der zu untersuchende Lack besteht aus 74 g eines Bayhydrol-Bindemittelsystems (Standard), welchem 1 g inhibitorhaltige Nanokapseln zugesetzt werden. Der Lack wird mit einer Klinge

auf entfetteten Stahl aufgetragen. Nach dem Trocknen beträgt die Dicke der Lackschicht $25\text{ }\mu\text{m}$. Die Proben werden für 178 Stunden einer thermozyklisch-elektrolytischen Belastung ausgesetzt und mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht ^[125]. Die mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) ermittelten Ersatzschaltbilder für den Standard bzw. die Probe mit den Rewocoros AC 28-Kapseln ohne und mit zugefügter Verletzung lassen sich wie folgt darstellen:

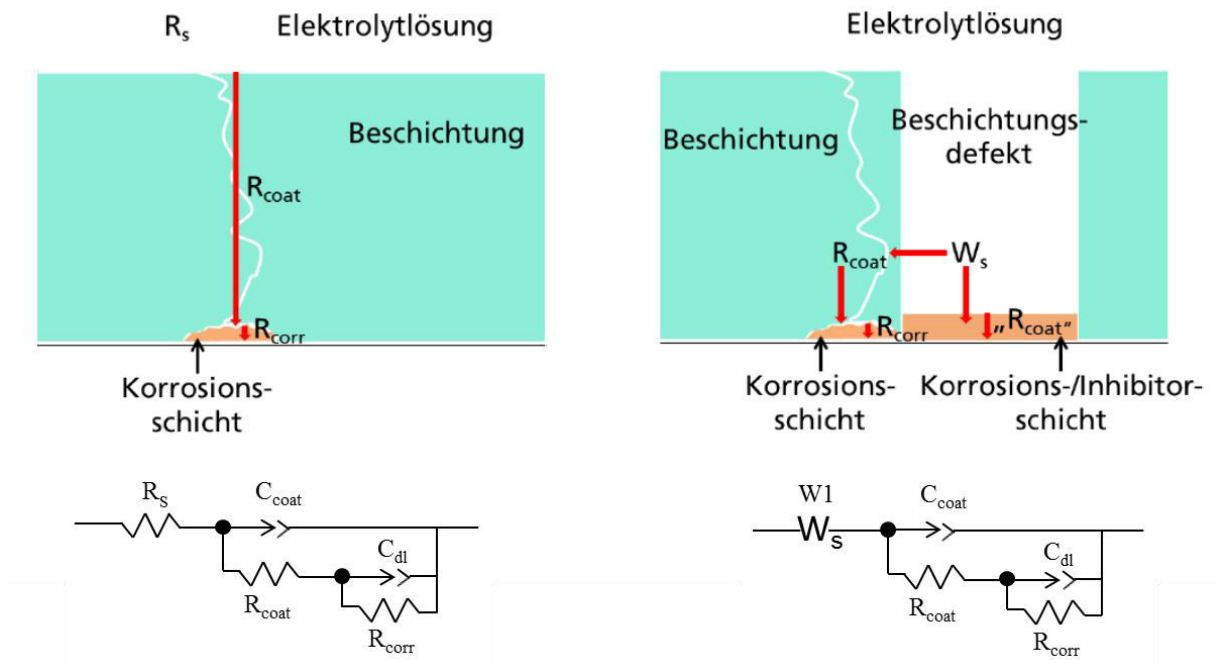


Abb. 106: Identifizierung der EIS-Interpretationsmodelle (links ohne, rechts mit Defekt) mit daraus resultierenden Ersatzschaltbildern ^[116, 117].

Die in dem Ersatzschaltbild enthaltenen Parameter werden folgendermaßen interpretiert:

- R_s ist der Widerstand der Elektrolytlösung.
- C_{coat} beschreibt die Beschichtungskapazität. Sie ist das Maß für die Wasseraufnahme der Beschichtung.
- Die Doppelschichtkapazität C_{dl} ist ein Maß für die Beschichtungsdelamination (Enthaftung vom Substrat).
- Der Beschichtungswiderstand R_{coat} ist das Maß für die Barrierewirkung (Schutzwirkung).
- R_{corr} beschreibt den Polarisationswiderstand und damit das Maß für Ausbildung von Korrosion.
- W_s stellt das Warburg-Element dar und erlaubt eine Aussage über den Anteil der anormalen Diffusion der Ladungsträger am Gesamtstrom.

Die roten Pfeile zeigen die Wege der Ladungsträger.

In dem rechten der in Abbildung 106 dargestellten Modelle ist zusätzlich eine größere Verletzung zu erkennen, die einen deutlich größeren Weg für die Ladungsträger zwischen dem Substrat und der Gegenelektrode bedeutet. Der Anteil an Ladungsträgern, der durch die Poren der Beschichtung wandert, ist somit sehr gering. In den Fällen, in denen die Porenweite im Bereich der Größe der Ladungsträger liegt, wird die Ladungsübertragung durch einen molekularen Diffusionsmechanismus bestimmt. Dieses als „anormales Diffusionsverhalten“ bekannte Phänomen wird durch ein Warburg-Element (W_S) simuliert ^[110]. Die Vermutung liegt nahe, dass die Korrosionsschicht (evtl. teilweise versetzt mit flüssigem Inhibitor aus zerbrochenen Kapseln), die sich in dem Defekt gebildet hat, wie eine zweite Beschichtung wirkt. In dieser liegen Diffusionswege vor, die der Größe der Ladungsträger entsprechen. „ R_{coat} “ ist hier als Maß für die Korrosion zu sehen, die sich im Defekt bildet, während R_{coat} hier eine untergeordnete Rolle spielt, im Gegensatz zum unverletzten System. In beiden Systemen stellen der Polarisationswiderstand R_{corr} und die Doppelschichtkapazität C_{dl} das Ausmaß an Delamination und der die Schicht unterwanderte Korrosion (Unterrostung) dar.

Die mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie ermittelten Spektren des kapselfreien Standards für die verschiedenen Zeiträume der thermozyklisch-elektrolytischen Belastung stellen sich wie folgt dar:

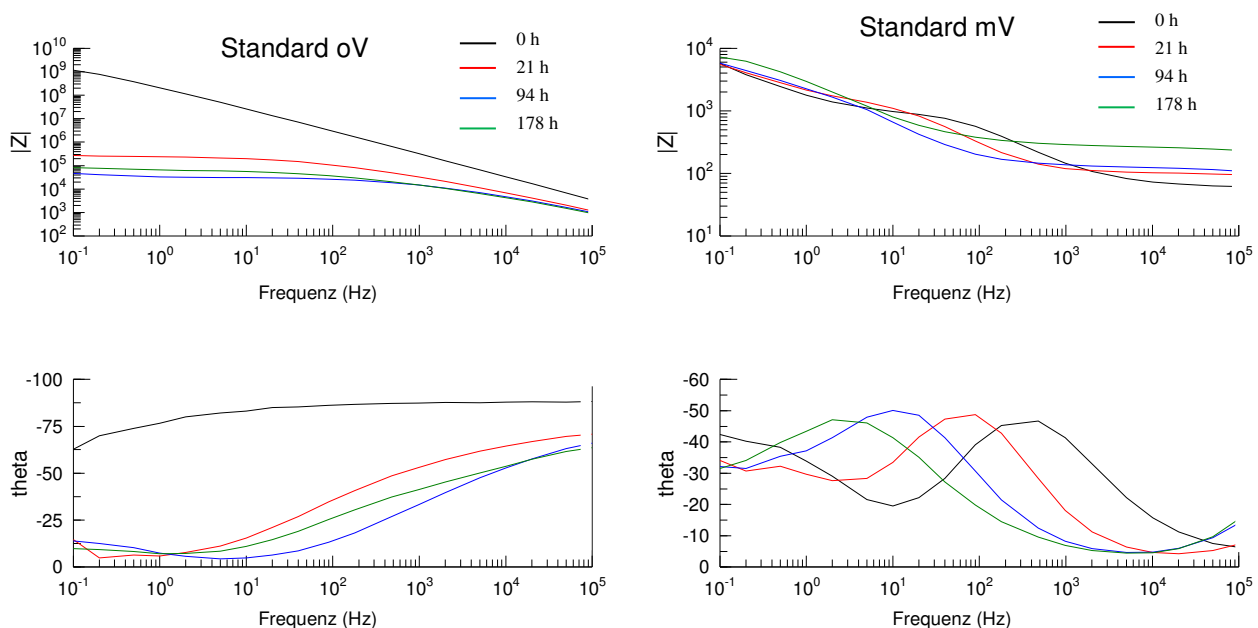


Abb. 107: Zeitabhängiges Gesamtspektrum der Impedanz für den Standard, linke ohne (oV) und rechts mit Defekt (mV) ^[115].

In diesen Diagrammen ist der Betrag der Impedanz bzw. der Winkel theta gegen die Frequenz aufgetragen. Der Winkel theta steht für die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom. Sie ergibt somit die Drehung des Zeigers in Bezug auf die reelle Achse (x-Achse).

Das Gesamtspektrum für die Rewocoros AC 28-Kapseln für die unterschiedlichen Zeiträume der thermozyklisch-elektrolytischen Belastung stellt sich wie folgt dar:

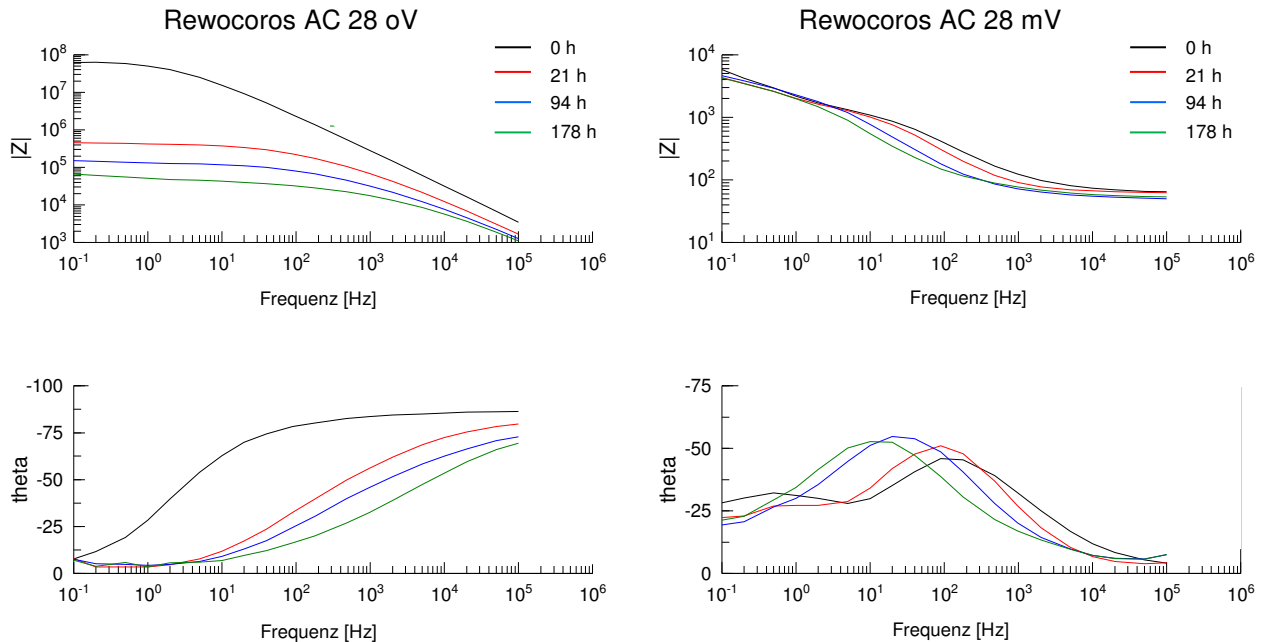


Abb. 108: Zeitabhängiges Gesamtspektrum der Impedanz für Rewocoros AC 28-Kapseln, links ohne (oV) und rechts mit Defekt (mV) ^[115, 116].

Die ermittelten Werte der einzelnen Messungen befinden sich im Anhang (Kap. 7.2).

In beiden Darstellungen (Abb. 107 und Abb. 108) ist die Impedanz der Lackschicht, die eine Verletzung trägt, niedriger als die der unverletzten Schicht.

Aus den Messwerten dieser Diagramme lassen sich die einzelnen Elemente des Ersatzschaltbilds berechnen. Die folgenden Diagramme werden mit dem Modell der beschichtungsverletzten inhibitor-kapselhaltigen Beschichtung und Elektrolyteinwirkung erklärt:

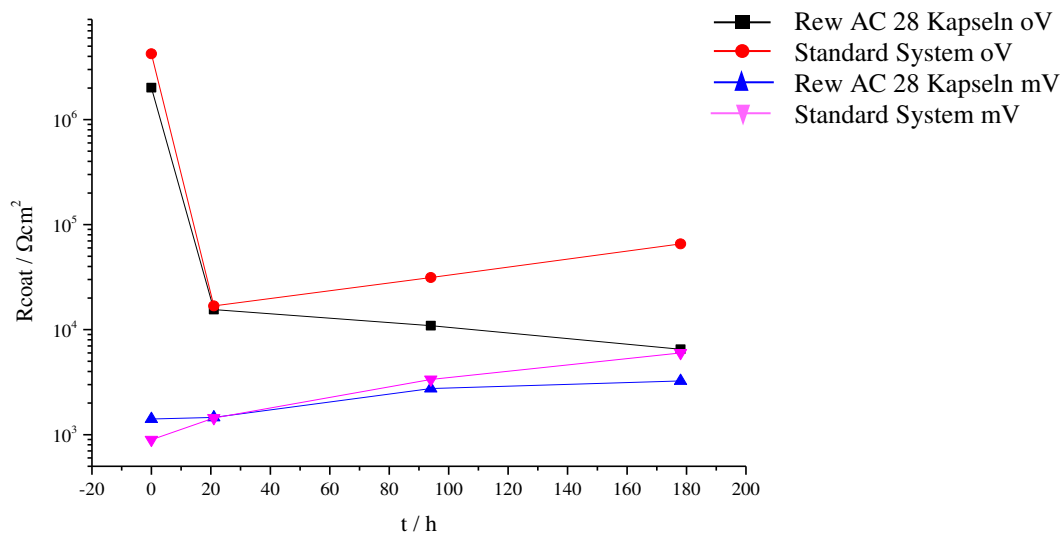


Abb. 109: Beschichtungswiderstand R_{coat} in verletzten (mV) und unverletzten (oV) Systemen ^[115].

Der Beschichtungswiderstand (Porenwiderstand) R_{coat} ist im unverletzten Fall im Standardsystem höher als im inhibitor-kapselhaltigen System (Abb. 109). Die Inhibitor-kapseln verursachen lokale Inhomogenitäten in der Beschichtung und fördern dadurch Diffusion. Möglicherweise induzieren sie eine vermehrte Porenbildung. Bei längerer Beanspruchung der Probe nimmt der Porenwiderstand des unverletzten Standardsystems wieder zu. Ursache dafür kann eine Quellung oder Auswaschung hydrophiler Bestandteile sein. Dagegen wird bei dem unverletzten inhibitor-kapselhaltigen System eine anhaltende Verminderung des Porenwiderstands beobachtet. Es wäre möglich, dass sich aufgrund der lokalen Inhomogenität in der Beschichtung weitere Diffusionswege öffnen. Vielleicht bilden sich aber auch weitere Porenvertiefungen oder neue Poren.

Der anfangs starke Unterschied zwischen den Porenwiderständen des verletzten und unverletzten Systems zeigt, dass im verletzten System fast der gesamte Stromfluss durch die Verletzung und im unverletzten Fall nur durch die bestehenden Poren erfolgt. Im verletzten Fall ist somit ein Warburg-Element W_s zur Erzielung der Simulationsergebnisse erforderlich ^[110, 125]. Dies repräsentiert die molekulare Diffusion von Ladungsträgern. Der Stromfluss kann im Defekt in horizontaler Richtung auf bestehende Poren zu oder in vertikaler Richtung durch die zunehmende Korrosionsschicht erfolgen. Im verletzten Fall ist der Beschichtungswiderstand R_{coat} die Erhöhung des Widerstands durch die Zunahme von Korrosionsprodukten im Defekt. Die Bildung von Korrosion kann nach 94 Stunden im inhibitor-kapselhaltigen System vermindert werden, während sie im Standardsystem weiter voranschreitet.

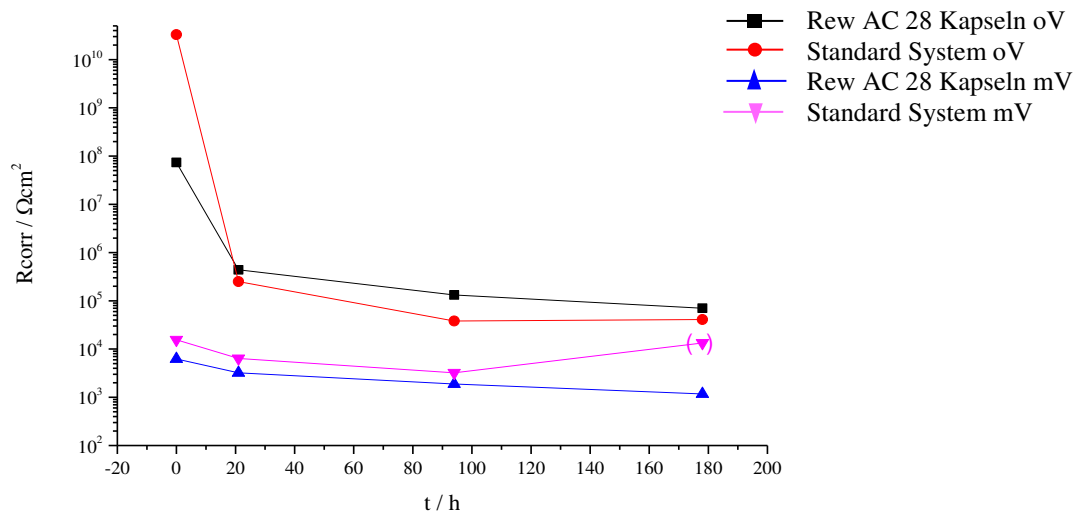


Abb. 110: Veränderung des Polarisationswiderstands R_{corr} mit der Zeit in verletzten (mV) und unverletzten (oV) Systemen ^[115].

Der Polarisationswiderstand R_{corr} ist das Maß für die Bildung von Korrosion unter einer darüber liegenden Schicht. Wird er geringer, nimmt die Korrosion zu.

Zwischen den unverletzten Systemen (oV) herrschen bis auf den Unterschied zu Anfang nur geringe Differenzen. Korrosion kann jedoch nur dann gestoppt werden, wenn der Inhibitor freigesetzt wird, die Freisetzung erfolgt nur in der Verletzung. Dort wird jedoch durch den Beschichtungswiderstand R_{coat} bzw. durch den Warburg-Widerstand $W_{\text{s-R}}$ ein Zuwachs an Korrosion angezeigt. Eine entsprechende Darstellung wird im Folgenden (Abb. 111) gezeigt:

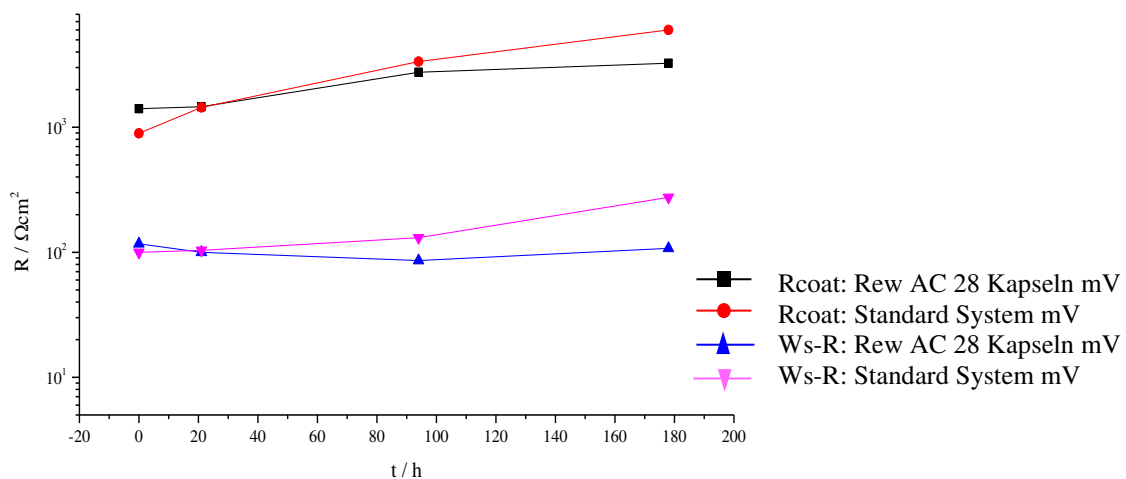


Abb. 111: Veränderung des Beschichtungswiderstands R_{coat} und des Warburg-Widerstands $W_{\text{s-R}}$ für das Standard- sowie das kapselhaltige Rewocoros AC 28-System mit Defekt (mV) ^[115].

Es ist ein Zusammenhang zwischen den Verläufen der inhibitor-kapselhaltigen Systeme und der Standardsystemen erkennbar. In beiden Fällen werden die Widerstände des Standardsystems nach 21 Stunden größer als die des inhibitor-kapselhaltigen. Dies lässt darauf schließen, dass anfangs im inhibitor-kapselhaltigen System eine höhere Schutzschicht im Defekt (mV) vorliegt als im Standardsystem. Vermutlich ist das auf ausgelaufenen Inhibitor zurückzuführen. Nach 21 Stunden ist der Effekt der zunehmenden Substratkorrosion größer als der der Widerstandszunahme. Im Standardsystem zeigt sich mehr Korrosion in der Verletzung als mit dem inhibitorhaltigen.

Die Delamination wird aus der Doppelschichtkapazität C_{dl} (Abb. 112) abgeleitet:

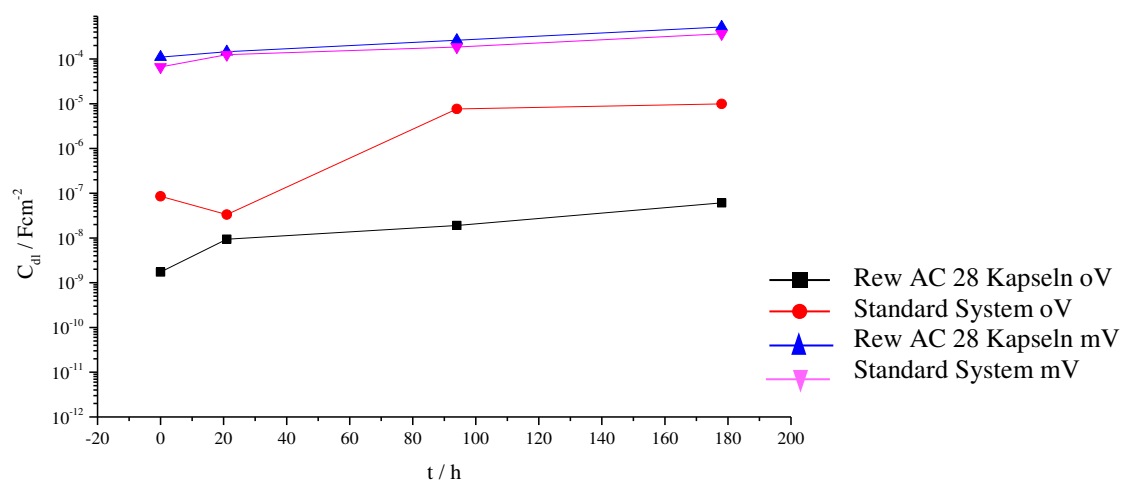


Abb. 112: Doppelschichtkapazität C_{dl} von verletzten (mV) und unverletzten (oV) Systemen ^[115].

Die Kurvenverläufe entsprechen sich, abgesehen vom 21 Stunden-Wert des unverletzten Standardsystems. Die Ursache dafür ist, dass Delamination (Enthaftung vom Substrat), ebenso wie Unterrostung, nur in Bereichen unter der Beschichtung erfolgen kann, in welchen kein Inhibitor ausgetreten ist. Es kann jedoch nicht der Schluss gezogen werden, dass die unverletzten Inhibitor-kapseln zu einer leichteren Ablösung der Beschichtung vom Substrat führen. Es wäre auch möglich, dass die Anwesenheit der Kapseln die Haftfestigkeit der Beschichtung verbessert.

Zur Beurteilung des Korrosionsinhibitors Additive G50 werden die Daten der Impedanzspektroskopie mit folgendem Ersatzschaltbild (mit Defekt) angefütt ^[126]:

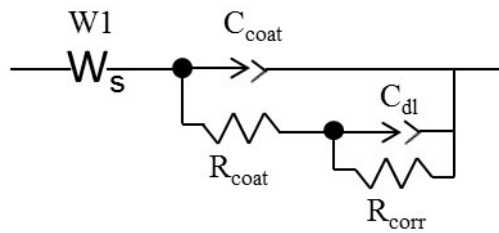


Abb. 113: Ersatzschaltbild zur Beurteilung des Korrosionsinhibitors Additive G50 (s. auch Abb. 102, rechts).

Es werden folgende Ergebnisse ermittelt:

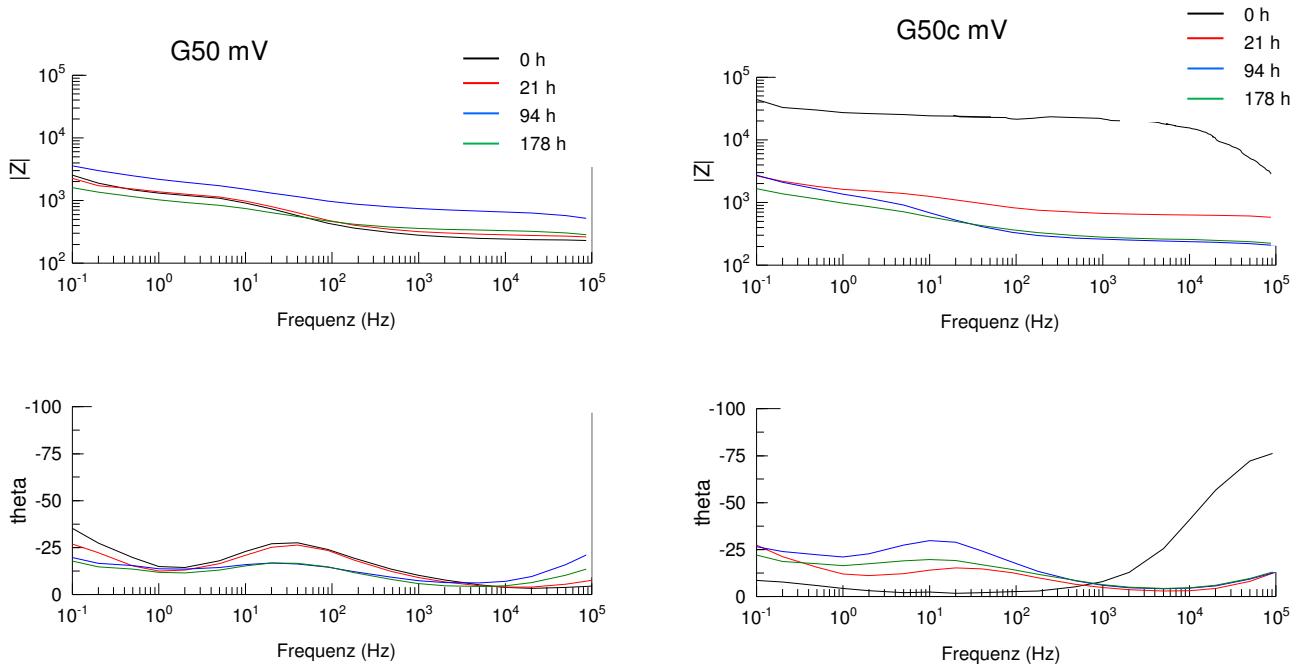


Abb. 114: Zeitabhängiges Gesamtspektrum der Impedanz für unverkapseltes Additive G50 (links) und verkapseltes Additive G50c (rechts), mit Defekt (mV) ^[126].

Abgesehen vom Null-Stunden-Wert des eingekapselten Inhibitors, sind die Kurvenverläufe der Impedanzen ähnlich. Dies ist auf eine Schutzschicht zurückzuführen, die sich in der Verletzung gebildet hat und bei unverkapseltem Inhibitor nicht auftritt. Der durch die Verletzung aus den Kapseln ausgetretene Inhibitor entfaltet eine Schutzwirkung, die bei dem unverkapselten Inhibitor nicht festgestellt wird.

Es werden die zur Charakterisierung der Selbstheilungsfunktion besonders relevanten Parameter betrachtet:

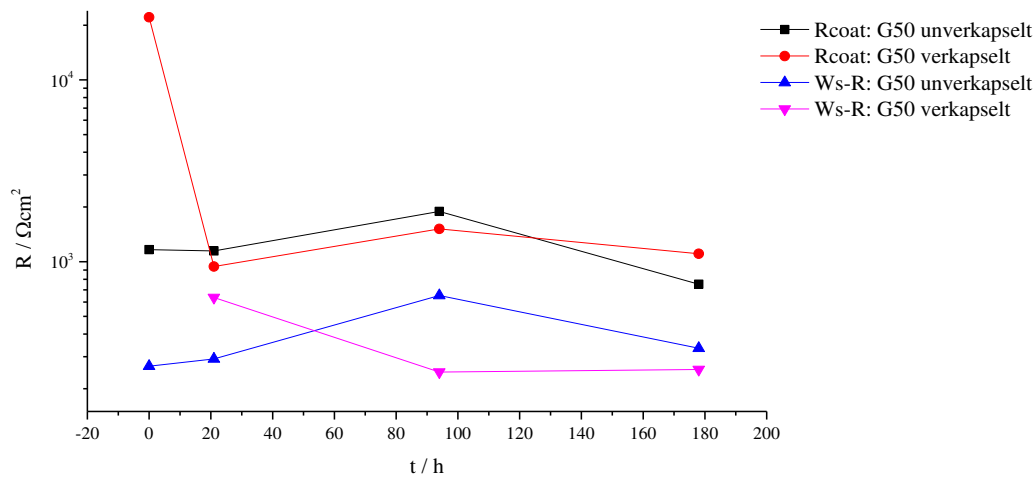


Abb. 115: Veränderung des Beschichtungswiderstands R_{coat} und des Warburg-Widerstands $W_{\text{s-R}}$ für verkapseltes und unverkapseltes Additive G50 ^[126].

Für G50 im verkapselten Zustand für $t = 0$ Stunden wird hier kein Warburg-Element bestimmt (Abb. 115). Die Ursache dafür liegt vermutlich darin, dass sich noch keine geschlossene Korrosionsschicht auf dem Substrat gebildet hat. Daraus wird weiter geschlussfolgert, dass das G50 die Bildung einer Korrosionsschicht nicht vollständig verhindern kann.

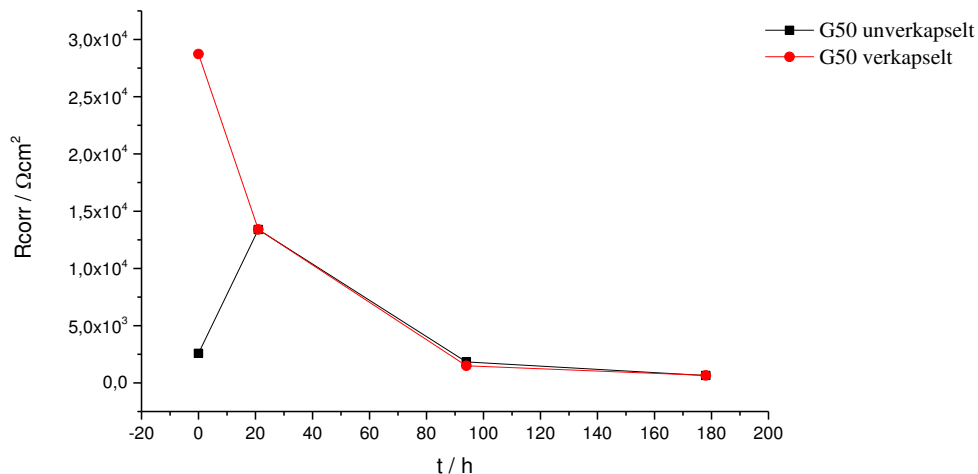


Abb. 116: Veränderung des Polarisationswiderstands R_{corr} mit der Zeit für verkapseltes und unverkapseltes Additive G50 ^[126].

Der Polarisationswiderstand R_{corr} unterscheidet sich für beide Kurven nur im Null-Stunden-Wert (Abb.116). Der hohe Wert des verkapselten Inhibitors Additive G50 ist darauf

zurückzuführen, dass der durch die Verletzung freigesetzte Inhibitor an der Oberfläche adsorbiert wird und dadurch eine Schutzschicht bildet. Im weiteren Verlauf ist in der verletzten Stelle kein Unterschied mehr zu erkennen, da die Schicht durch die thermozyklisch-elektrolytische Behandlung entfernt wird.

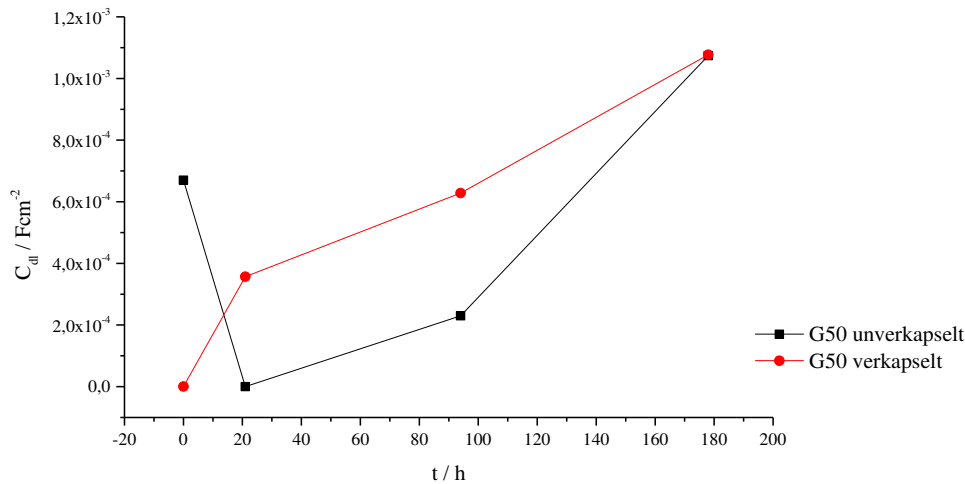


Abb. 117: Veränderung der Doppelschichtkapazität C_{dl} mit der Zeit für verkapseltes und unverkapseltes Additive G50 ^[126].

Die Anwesenheit der mit Additive G50 gefüllten Kapseln führt nach 21 Stunden thermozyklisch-elektrolytischer Belastung zu erhöhter Delamination (Enthaftung vom Substrat) (Abb. 117). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Kapseln sich nicht gut mit dem Bindemittel verbunden haben und die Beschichtung somit nicht gut auf dem Substrat haftet.

4.7.2 Vergleich der untersuchten Systeme

Für die drei untersuchten Systeme „Standard“ (ohne Inhibitor), „mit Rewocoros AC 28-Kapseln“ und „mit Additive G50-Kapseln“ kann folgendes festgestellt werden:

Werden der Beschichtungswiderstand R_{coat} und der Warburg-Widerstand W_{S-R} betrachtet, die für die Bildung der Korrosionsschicht im Defekt wichtige Parameter sind, lässt sich feststellen, dass bei den beiden mit Kapseln versehenen Systemen nach 94 Stunden keine weitere Änderung der Werte erfolgt. Im Standard bilden sich jedoch weitere Korrosionsprodukte (Abb. 118 und 119).

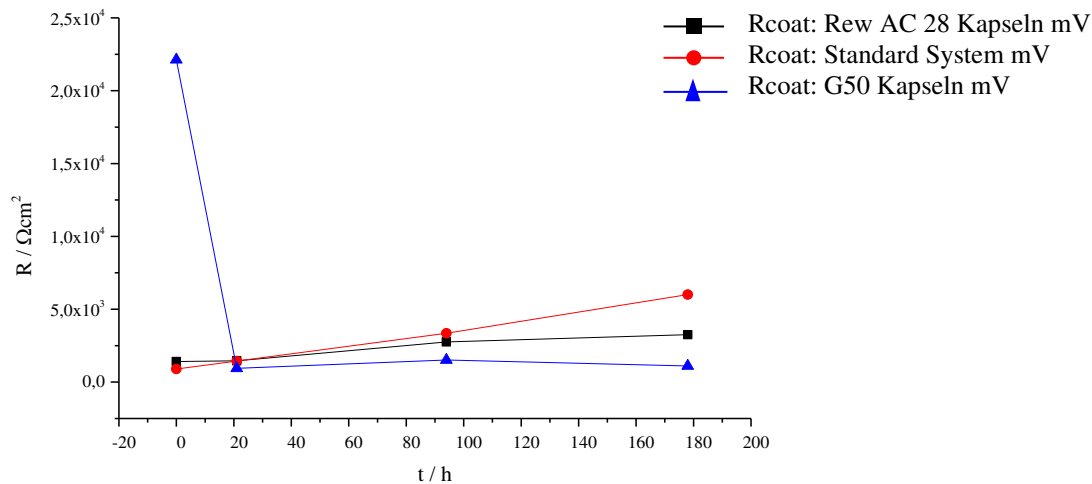


Abb. 118: Veränderung des Beschichtungswiderstands R_{coat} mit der Zeit für das Standard- und zwei inhibitorhaltige Kapselsysteme ^[126].

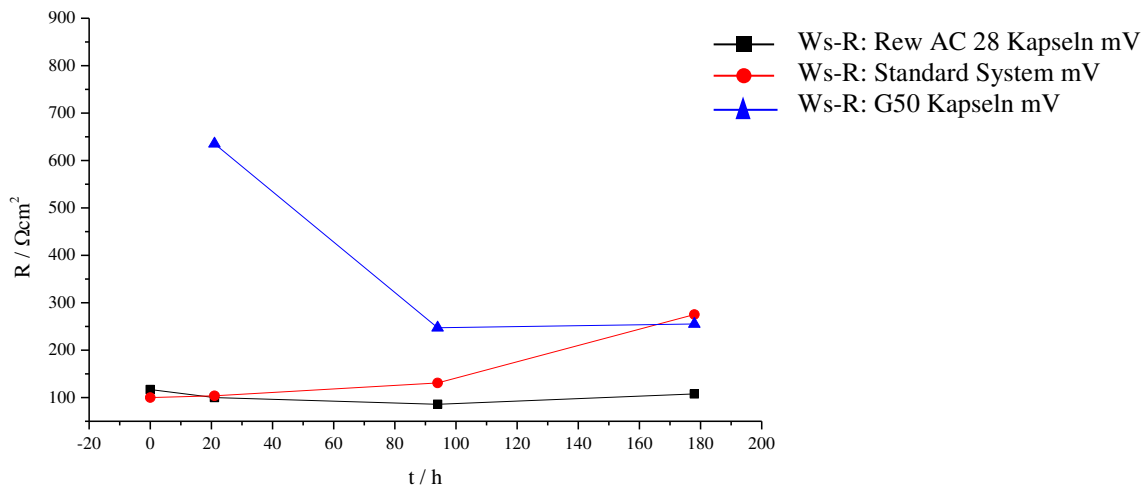


Abb. 119: Veränderung des Widerstands des Warburg-Elements W_{s-R} im zeitlichen Verlauf für das Standard- und zwei inhibitorhaltige Kapselsysteme ^[126].

Auf diese Weise kann keine eindeutige Aussage gemacht werden, welcher der beiden Korrosionsinhibitoren Rewocoros AC 28 oder Additive G50 die besseren Korrosionsschutzeigenschaften im Defekt aufweist. Es gibt aber Unterschiede im Hinblick auf die Verträglichkeit der beiden Kapseln in den unverletzten Probenbereichen. Über den Polarisationswiderstand R_{corr} und die Doppelschichtkapazität C_{dl} kann eine Aussage getroffen werden:

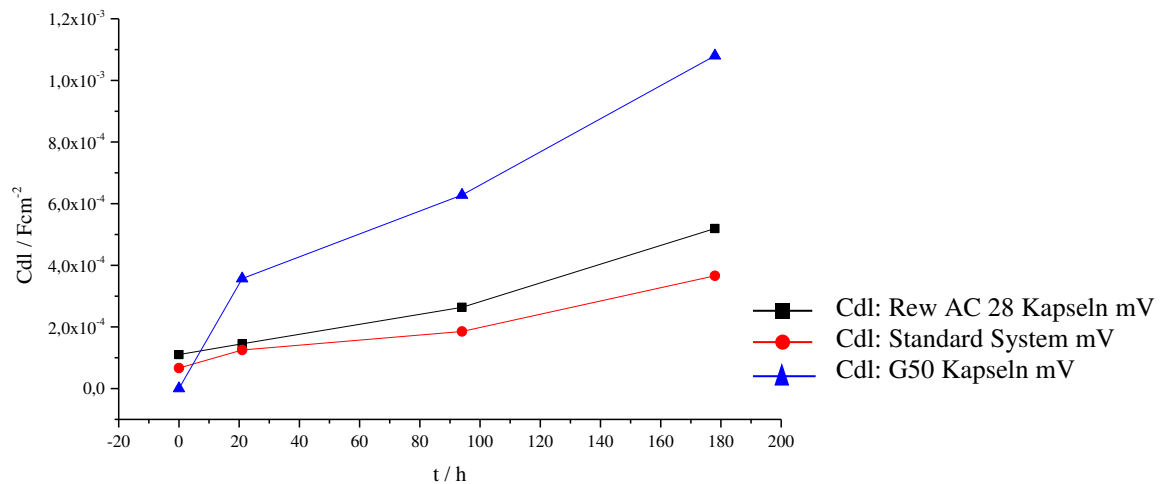


Abb. 120: Veränderung der Doppelschichtkapazität C_{dl} im Verlauf der Zeit für das Standard- und zwei inhibitorhaltige Kapselsysteme ^[126].

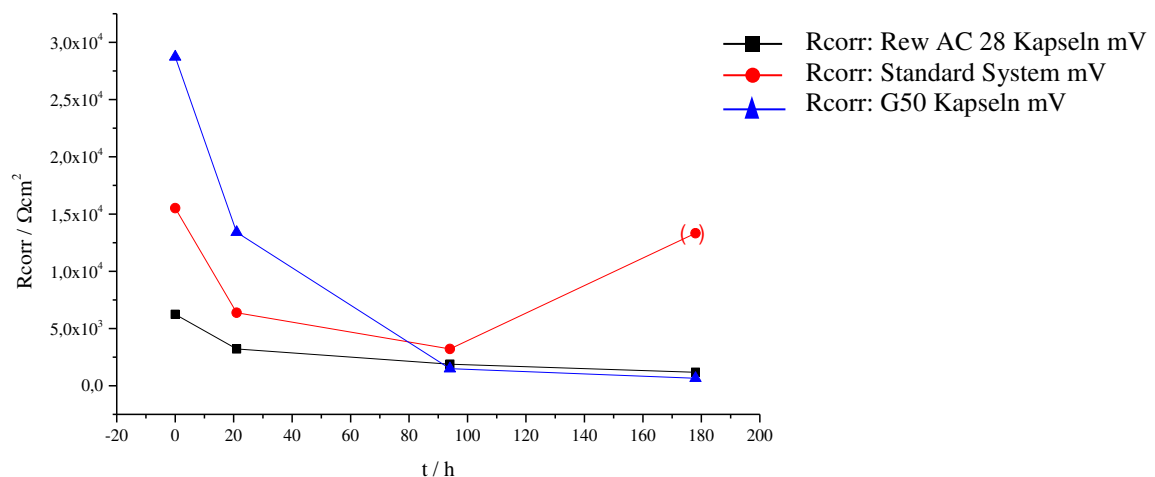


Abb. 121: Veränderung des Polarisationswiderstands R_{corr} im Verlauf der Zeit für das Standard- und zwei inhibitorhaltige Kapselsysteme ^[126].

Die Additive G50-Kapseln führen zu erhöhter Delamination und Korrosion in der der Verletzung angrenzenden Substrat-/Beschichtungs-Grenzschicht (R_{corr} ist vermindert). Eine mögliche Ursache könnte eine schlechte Benetzung der Kapseln oder die Unverträglichkeit des Additive G50 mit dem Bindemittel bei Zerstörung der Kapseln sein. Dies Vermindert die Haftfestigkeit der Beschichtung auf dem Substrat. Die mit Rewocoros AC 28 gefüllten Kapseln zeigen hier ein etwas besseres Ergebnis, was vermutlich dadurch bedingt ist, dass sie etwas kleiner sind, als die mit Additive G50 gefüllten Kapseln.

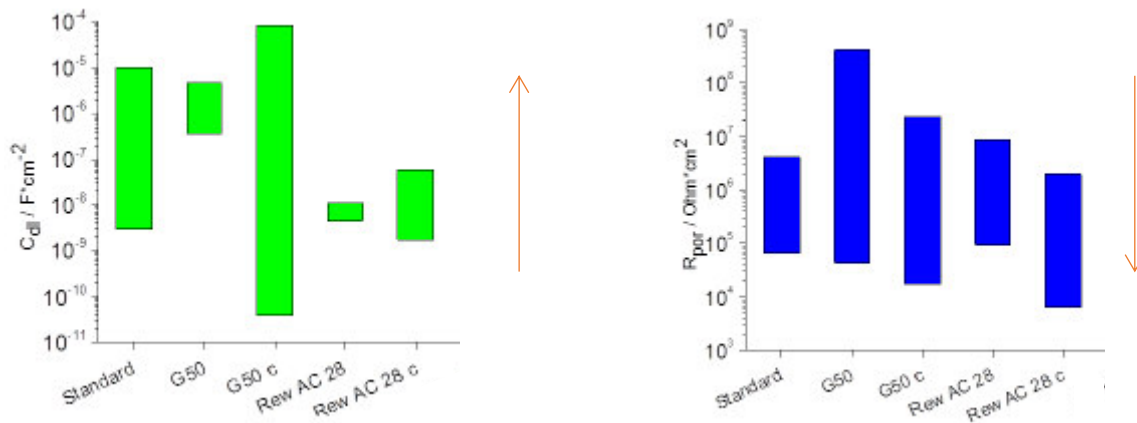


Abb. 122: Verschiebungen der Doppelschichtkapazität C_{dl} (links) und des Porenwiderstands R_{por} (rechts) von EIS-Aufnahmen verschiedener Systeme in intakten Bereichen, $t = 0 - 178$ h. Die roten Pfeile deuten den Zeitverlauf an ^[116, 117].

Für den unverletzten Bereich (Abb. 122) ist die hohe Zunahme der Doppelschichtkapazität für das verkapselte Additive G50 (G50c) vermutlich auf die Bildung von leeren Kapselhüllen ^[127] zurückzuführen. Da die Kapseln während der Messung einer starken Belastung ausgesetzt sind, ist es möglich, dass sie zerstört werden und der Inhibitor austritt. Dieser Effekt ist bei den Kapseln, die Rewocoros AC 28 enthalten nicht zu erkennen. Vermutlich sind die Kapseln durch ihre geringere Größe stabiler. Der Beschichtungswiderstand R_{coat} (entspricht hier dem Porenwiderstand R_{por}) zeigt, dass der Korrosionsinhibitor Additive G50, sowohl verkapselt als auch unverkapselt, verglichen mit dem Standard eine bessere Schutzschicht ausbildet. Alle verkapselten Inhibitoren zeigen jedoch durch lokale Inhomogenität der Beschichtung geringere Schutzeigenschaften.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Funktionalisierung von Oberflächen mit zwei verschiedenen Methoden zur Integration von Kapseln wird in dieser Arbeit gezeigt.

Zum einen werden Nanokapseln erfolgreich mittels Galvanik in eine metallische Oberfläche integriert (Abb. 123, links). Die ursprünglich verwendeten Kapseln weisen ein negatives Zeta-Potential auf. Diese Kapseln erreichen daher die Kathode nur auf Grund des Rührprozesses und werden an dieser Stelle von den Nickelatomen mitgerissen und in die Oberfläche eingearbeitet. Folglich ist die Anzahl der eingebetteten Kapseln sehr gering. Die Verteilung der Kapseln in der Metallschicht ist eher zufällig und unregelmäßig. Der Versuch, das Zeta-Potential der Kapseln mittels Benzalkoniumchlorid anzuheben und zu positivieren, gelingt. Die so synthetisierten Kapseln erweisen sich allerdings unter den Bedingungen der Galvanik (erhöhte Temperatur, hohe Salzkonzentration) als instabil. Sie werden zerstört, was durch den Austritt des Farbstoffs Sudanblau sehr gut zu erkennen ist. Die Nanokapseln werden nun mit Chitosan, einem kationischen Biopolymer, umhüllt. Das Zeta-Potential ist positiv und kann durch eine Dialyse noch weiter erhöht werden. Eine Dialyse ist für Nanokapseln, die in der Galvanik eingesetzt werden aufgrund der hohen Salzfracht nicht notwendig. Die Kapseln erweisen sich auch in der Galvanik als äußerst stabil. Die mit dem AFM erfolgten Untersuchungen der Oberfläche zeigen eine Vielzahl von gleichmäßig eingebetteten Kapseln.

Zum zweiten werden Nanokapseln erfolgreich in Lackschichten eingearbeitet (Abb. 123, rechts). Nach ausführlichen Vorversuchen erweisen sich die beiden Korrosionsschutzmittel Rewocoros AC 28 und Additiv Additive G50 als geeignet. Beide lassen sich in ausreichender Konzentration einkapseln. Die im Lack eingearbeiteten Kapseldispersionen sind so stabil, dass sie durch Aufsprühen nicht zerstört werden.

Der Nachweis der galvanisch integrierten Kapseln erfolgt über eine UV / Vis-Bestimmung des eingekapselten Farbstoffs. Die Menge an Farbstoff ist für die Messung allerdings zu gering, ein eindeutiger Nachweis kann so nicht erfolgen. Der sensorische Nachweis über einen eingekapselten Duftstoff ist jedoch möglich. Die Nickel-Kompositschicht wird angeätzt, um Nanokapseln teilweise freizulegen. Diese sollen dann mittels AFM-IR untersucht werden. Dieser Nachweis wäre theoretisch möglich, in der angeätzten Oberfläche ließ sich jedoch keine halb freigelegte Kapsel finden. Auf der angeätzten Oberfläche sind nach einigen Sekunden nur eine Vielzahl von Vertiefungen in Kapselgröße zu erkennen, in denen sich Kapseln befunden haben müssen. Die zwischen den Ätzungen untersuchte Oberfläche zeigt entweder vom Metall bedeckte Kapseln oder die Vertiefungen, in denen sich Kapseln befunden haben, die während des Ätzprozesses herausgewaschen oder zerstört wurden. Die

erfolgreiche Implementierung der ölgefüllten Nanokapseln in der galvanischen Nickelschicht wurde in einer vorherigen Dissertation aus dem Arbeitskreis mittels tribologischer Untersuchungen ^[114] bereits nachgewiesen.

Die Funktionalisierung der Lackoberfläche durch Nanokapseln, die mit Korrosionsinhibitor gefüllt sind, kann erfolgreich mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie und neutralen Salzsprühtests gezeigt werden. Es wird festgestellt, dass die Korrosionsschutzmittel Rewocoros AC 28 und Additive G50 beide ihre Schutzwirkung entfalten. Die mit Additive G50 gefüllten Kapseln wirken besser, was evtl. auf einen Größenunterschied zurückzuführen ist. Die dem neutralen Salzsprühtest unterzogenen Lackschichten mit den mit Additive G50 gefüllten Kapseln zeigen einen Unterschied in Kombination mit den verwendeten Ölen. Das zum Schluss eingesetzte Lackleinöl, mit dem das Additive G50 vermischt wird, zeigt andere Eigenschaften während des Trocknungsprozesses. Es bildet eine Art Harz aus und stabilisiert dadurch das System. In der Wirkung erzielen die Kapseln mit der Lackleinöl/Additive G50-Mischung einen besseren Korrosionsschutz als die Kapseln mit der Miglyol/Additive G50-Mischung. In Kombination mit den Nanocontainern, die mit Calciummolybdat hergestellt sind (Materia Nova), erweist sich der Korrosionsschutz der Lackleinöl/Additive G50-Kapseln als am effektivsten.

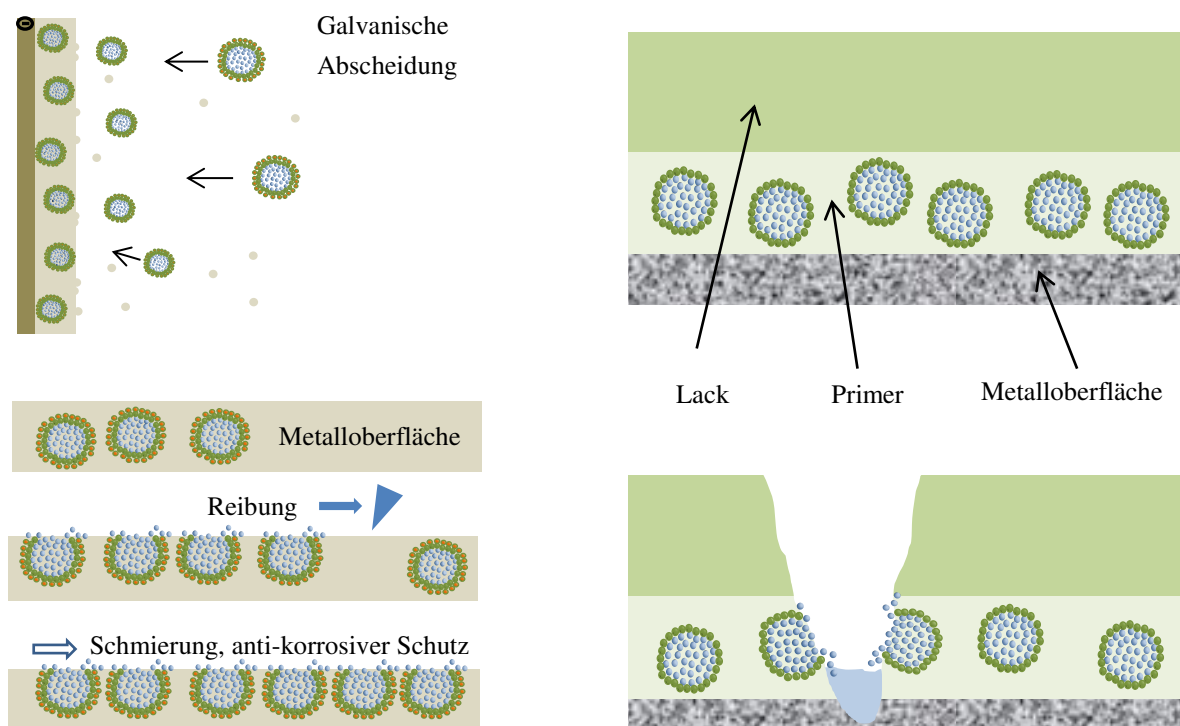


Abb. 123: Darstellung funktionaler Oberflächen (oben), mit Verletzung und beginnender Heilung (unten); Funktionalisierung durch galvanische Implementierung (links) und in einen Primer (rechts) eingearbeitete Nanokapseln.

Umwelteinflüsse stellen besondere Anforderungen an Oberflächen. Durch Funktionalisierung können diese gezielt an die jeweiligen Bedürfnisse angepasst werden. Um in die Oberfläche integrierten selbstheilenden Materialien nutzen zu können, setzt voraus, dass die aktiven Komponenten bis zur Verletzung des Materials vor äußeren Einflüssen geschützt werden. So können z.B. Wartungsintervalle verlängert und Reparaturkosten reduziert werden. Dies trägt nachhaltig zur Langlebigkeit der verwendeten Materialien und somit zur Schonung von Ressourcen bei.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Hörmannsdorfer, E.; Dorau, U., *Nanotechnologie!*, Alles, was Anleger über Nanotechnologie und -unternehmen wissen müssen, FinanzBuch Verlag **2006**
- [2] Grunwald, A.; Fleischer, T., *Nanotechnologie*, Wissenschaftliche Basis und Gesellschaftliche Folgen, Springer-Verlag, Wien **2007**
- [3] Feynman, R. P., *Plenty of Room at the Bottom*, Transcript of a talk, **Dec. 1959**
- [4] Maia, C. S.; Mehnert, W.; Schaller, M.; Korting, H. C.; Gysler, A.; Haberland, A.; Schäfer-Korting, M., *Drug Targeting by Solid Lipid Nanoparticles for Dermal Use*, Journal of Drug Targeting, 6, 10, **2002**, S. 489–495
- [5] Yokoyama, M., *Drug targeting with nano-sized carrier systems*, Journal of Artificial Organs, 2, 8, **2005**, S. 77–84
- [6] Zhang, J.; Misra, R. D. K., *Magnetic drug-targeting carrier encapsulated with thermosensitive smart polymer*, Coreshell nanoparticle carrier and drug release response, Acta Biomaterialia, 3, 6, **2007**, S. 838–850
- [7] Preetz, C.; Hauser, A.; Hause, G.; Kramer, A.; Mäder, K., *Application of atomic force microscopy and ultrasonic resonator technology on nanoscale: distinction of nanoemulsions from nanocapsules*, European Journal of Pharmaceutical Sciences, 39, 1–3, **2010**, S. 141–151
- [8] Mayer, C., *Heilsame Flaschenpost*, Unikate Nano meets Bio - Universität Duisburg-Essen, 37, **2010**
- [9] Fröba, M.; Scheld, W.; Gath, C.; Hoffmann, F., *Vom Silberspiegel zum kratzfesten Autolack*, Chemie in unserer Zeit, 38, **2004**, S. 162–171
- [10] Meschede, D., *Gerthsen Physik*, 21. Aufl., Springer, Berlin **2002**
- [11] Büchel, K. H.; Moretto, H.-H.; Woditsch, P., *Industrielle Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim **1999**
- [12] Barthlott, W.; Neinhuis, C. (Hrsg.), *Wenn Monster munter werden*, Einfache Experimente aus der Biologie, Weinheim **2004**
- [13] Barthlott, W.; Neinhuis, C., *Planta*, **1997**
- [14] Keller, H., *Nonostrukturen mit Lotuseffekt: Bausteine für superhydrophobe Beschichtungen* **2002**
- [15] Lamprecht, H. O., *Opus Caementitium*, Bautechnik der Römer, 5. Aufl., Verlag Bau+Technik **2001**
- [16] Reinsch, D., *Natursteinkunde*, Ein Einführung für Bauingenieure, Architekten, Denkmalpfleger und Steinmetze, Enke, Stuttgart **1991**
- [17] Wu, M.; Johannesson, B.; Geiker, M., 28, **2012**, S. 571–583
- [18] Eble, J. A., *Gerinnungshemmende Wirkung von Schlangengiften*, Freie Fahrt für flüssiges Blut, Chemie in unserer Zeit, 40, **2006**, S. 326–337

-
- [19] Binder, W. H., *Self-Healing Polymers*, From Principles to Applications, Wiley-VCH, Weinheim **2013**
- [20] Groß-Heitfeld, C., *Chemische und physikalische Modifizierung der Kapselmembran von auf Polyalkylcyanoacrylaten basierenden Nanokapseln*, Dissertation, Essen **2015**
- [21] Strunz, M., *Instandhaltung*, Grundlagen - Strategien - Werkstätten, Springer Vieweg, Berlin **2012**
- [22] Dietzel, W., *Korrosion metallischer Werkstoffe*, Spektrum der Wissenschaft, 7, **1998**, S. 96–100
- [23] Atkins, P. W.; Höpfner, A., *Physikalische Chemie*, 2. korr. Nachdruck der 1. Aufl, VCH-Verl.-Ges. mbH, Weinheim **1990**
- [24] Momber, A.; Plagemann, P.; Stenzel, V.; Schneider, M., *Beurteilung von Korrosionsschutzsystemen für Offshore-Windenergietürme - Teil 1: Problemstellung und Versuchsdurchführung*, Stahlbau, 78, 4, **2009**, S. 259–266
- [25] Galvani, L., *Aloysii Galvani De viribus electricitatis in motu musculari commentarius*, **1791**
- [26] Dörfler, H.-D., *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer-Verlag, Berlin-Heidleberg **2002**
- [27] Brown, R., *A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies*, Edinburgh new Philosophical Journal, **1828**
- [28] Exner, F. M., *Notiz zu Brown's Molekularbewegung*, Annalen der Physik, 307, 8, **1900**, S. 843–847
- [29] Zeiss, C., *Zeichenprisma Zeichenapparate nach Abbe*, Mirko 118, **1931**, S. 3–24
- [30] Cantoni, G., *Su alcune condizioni fisiche dell'attività e sul moto browniano*, Nuovo Cimento, 27, **1867**, S. 156–167
- [31] Einstein, A., *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, Annalen der Physik 17, **1905**, S. 549–560
- [32] von Smoluchowski, M., *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen*, Annalen der Physik 21, **1906**, S. 756–780
- [33] Graham, T., *Über die Diffusion von Flüssigkeiten und ihre Anwendung zur Analyse*, Polytechnisches Journal, 162, **1861**, S. 223–227
- [34] Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R., *Dispersionen und Emulsionen*, Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale, Steinkopff, Darmstadt **1997**
- [35] Ostwald, W., *Beiträge zur Kenntnis der Emulsionen*, Z Chem Ind Koll (Kolloid Z), 6, 2, **1910**, S. 103–109
- [36] Ostwald, W., *Notizen - Der kritische Punkt bei Emulsionen*, Z Chem Ind Koll (Kolloid Z), 7, 1, **1910**, S. 64

-
- [37] Ostwald, W., *Zur Theorie der Emulsionen*, Z Chem Ind Koll (Kolloid Z), 47, 2, **1929**, S. 131–132
- [38] Finkle, P.; Draper, H. D.; Hildebrand, J. H., *The theory of emulsification*, J. Am. Chem. Soc, 45, 12, **1923**, S. 2780–2788
- [39] Altinbas, N.; Fehmer, C.; Terheiden, A.; Shukla, A.; Rehage, H.; Mayer, C., *Alkylcyanoacrylate nanocapsules prepared from mini-emulsions: A comparison with the conventional approach*, Journal of Microencapsulation, 23, 5, **2006**, S. 567–581
- [40] Vitale, S. A.; Katz, J. L., *Liquid Droplet Dispersions Formed by Homogeneous Liquid–Liquid Nucleation: “The Ouzo Effect”*, Langmuir, 19, 10, **2003**, S. 4105–4110
- [41] Ganachaud, F.; Katz, J. L., *Nanoparticles and Nanocapsules Created Using the Ouzo-Effect: Spontaneous Emulsification as an Alternative to Ultrasonic and High-Shear Devices*, Chem. Phys. Chem., 6, **2005**, S. 209–216
- [42] Al Khouri Fallouh, N.; Roblot-Treupel, L.; Fessi, H.; Devissaguet, J.; Puisieux, F., *Development of a new process for the manufacture of polyisobutylcyanoacrylate nanocapsules*, International Journal of Pharmaceutics, 28, 2-3, **1986**, S. 125–132
- [43] Gallardo, M.; Couarraze, G.; Denziot, B.; Treupel, I.; Couvreur, P.; Puisieux, F., *Study of the mechanisms of formation of nanoparticles and nanocapsules of polyisobutyl-2-cyanoacrylate*, International Journal of Pharmaceutics, 100, **1993**, S. 55–64
- [44] Ullmann, F.; Foerst, W.; Buchholz-Meisenheimer, H., *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim **1972**
- [45] Rouget, M. C., *Des substances amyliées dans les tissus des animaux, spécialement des Articulés (chitine)*, Comp. Rend., 48, **1859**, S. 792–795
- [46] Shahidi, F.; Synowiecki, J., *Isolation and characterization of nutrients and value-added products from snow crab (*Chionoecetes opilio*) and shrimp (*Pandalus borealis*) processing discards*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 39, 8, **1991**, S. 1527–1532
- [47] *Römp 4.0*
- [48] Payne, G. F.; Raghavan, S. R., *Chitosan: a soft interconnect for hierarchical assembly of nano-scale components*, Soft Matter, 3, 5, **2007**, S. 521
- [49] Sorlier, P.; Denuziere, D.; Viton, C.; Domard, A., *Relation between the Degree of Acetylation and the Electrostatic Properties of Chitin and Chitosan*, Biomacromolecules, 2, 3, **2001**, S. 765–772
- [50] Pa, J. H.; Yu, T. L., *Light scattering study of chitosan in acetic acid aqueous solutions*, Macromol. Chem. Phys., 202, 7, **2001**, S. 985–991
- [51] Schatz, C.; Pichot, C.; Delair, T.; Viton, C.; Domard, A., *Static light scattering studies on chitosan solutions: from macromolecular chains to colloidal dispersions*, Langmuir, 19, 23, **2003**, S. 9896–9903
- [52] Binnewies; Jäckel; Willner; Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 1. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag **2004**
- [53] Riedel, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Walter de Gruyter **1990**

-
- [54] Dettner, H. W.; Elze, J., *Handbuch der Galvanotechnik*, Verfahren für die galvanische und stromlose Metallabscheidung, Carl Hanser Verlag, München **1966**
- [55] [Schwedische Akademie], *Der Königl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften Abhandlungen aus der Naturlehre, Haushaltungskunst und Mechanik* **1751**
- [56] Bird, G., *Observations on the Electro-Chemical Influence of Long-Continued Electric Currents of Low Tension.*, **1837**
- [57] Shore, J., *Improvements in Preserving and Covering certain Metals and Alloys of Metals* **1840**
- [58] Boettger, R. C., *Chemische Notizen*, Annalen der Chemie, 47, 3, **1843**, S. 329–351
- [59] Adams, I., *Am. Pat.* 57271 **1866**
- [60] Adams, I., *Am. Pat.* 93157 **1869**
- [61] Adams, I., *Am. Pat.* 136634 **1873**
- [62] Weston, E., *Am. Pat.* 211071 **1878**
- [63] Bancroft, W. D., *unbekannt*, Trans. Am. Electrochem. Soc., 9, **1906**, S. 218
- [64] Dubpennell, G., *The Story of Nickel Plating*, Plating, 46, 6, **1959**, S. 599
- [65] Watts, O. P., *Laboratory Course in Electrochemistry*, First Edition, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York **1914**
- [66] McKay, R. J., *The History of Nickel Plating Developments in the USA*, Plating, 38, 41, **1951**, S. 147
- [67] Thompson, M. R., *The Measurement of pH in Alkaline Cyanide Plating Baths*, Trans. Am. Electrochem. Soc., 43, **1922**, S. 333
- [68] Blum, W., Winkler, J. H., *unbekannt*, Trans. Am. Electrochem. Soc., 53, **1928**, S. 419
- [69] Phillips, W. M., *The Deposition of Nickel at a Low pH*, Transactions of the American Electrochemical Society, 58, 1, **1930**, S. 387–401
- [70] Brugger, R., *Die galvanische Vernicklung*, Glanz- und Halbglanzvernicklung, Korrosionsfragen, Dickvernicklung, Nickelgalvanoplastik und Dispersionsschichten, 2. erweiterte und völlig neu bearbeitete Aufl., Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/Germany **1984**
- [71] Müller, K.-P., *Praktische Oberflächentechnik*, Vorbehandeln - beschichten - Beschichtungsfehler - Umweltschutz, 4., überarb. Aufl., Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden **2003**
- [72] Schaus, O. O.; Gale, R. J.; Gauvin, W. H., *Study Of Chloride Anion Effects In The Watts Bath*, Plating, 58, **1971**, S. 901–904
- [73] Cambi, L.; Piontlli, R., *unbekannt*, Rend. Inst. Lombardo Sci., 72, **1938/39**, S. 126–138
- [74] Cambi, L.; Piontelli, R., *Ital. Patent* 368824 **1939**
- [75] Kern, E. F., *unbekannt*, Trans. Am. Electrochem. Soc., 52, **1909**, S. 464
- [76] Blum, W.; Strausser, Paul W. C.; Brenner, A., *Protective value of nickel and chromium plating on steel*, J. Res. National Bureau Stand., 13, 3, **1934**, S. 331–355
- [77] Blum, W.; Strausser, P. W.; Brenner, A., *Accelerated tests of nickel and chromium plating on steel*, J. Res. National Bureau Stand., 13, **1934**, S. 519–526

-
- [78] Hammond, R.; Williams, C., *unbekannt*, Met. Rev., 18, 5, **1960**, S. 165
- [79] *DIN EN ISO 6507-1:2005*, Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers - Teil1: Prüfverfahren, **2006**
- [80] Dettner, H. W.; Elze, J., *Handbuch der Galvanotechnik*, Grundlagen, Einrichtungen, Vorbehandlungen, Carl Hanser Verlag, München **1963**
- [81] Kushner, J. B., *The role of the basis metal in the production of stressed electrodeposits*, Proc. Am. Electropl. Soc, 45, **1958**, S. 158–159
- [82] Fischer, H. J., *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen*, Springer, Berlin **1954**
- [83] Hamann, C. H.; Vielstich, W., *Elektrochemie*, 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl, Wiley-VCH, Weinheim **2005**
- [84] Gouy, L. G., *Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un electrolyte*, Comptes Rendus de l'Académie des sciences, 149, **1909**, S. 654–657
- [85] Chapman, D. L., *A contribution to the theory of electrocapillarity*, Philosophical Magazine Series 6, 25, 148, **1913**, S. 475–481
- [86] Stern, O., *Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht*, Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, 30, 21-22, **1924**, S. 508–516
- [87] Ault, J. P., *The use of coatings for corrosion control on offshore oil structures*, Journal of Protective Coatings and Linings, 23, 4, **2006**, S. 42–46
- [88] Soltau, M., *Entwicklung polymerer Inhibitorkonzepte* **2012**
- [89] Straetmans High TAC GmbH, *Highlight Product - Additive G50*
- [90] Evonic Industries, *Sicherheitsdatenblatt nach EG-Verordnung 1907-2006, Rewocoros AC 28*
- [91] Evonic Industries, *Sicherheitsdatenblatt nach EG-Verordnung 1907-2006, Rewocoros AC 101*
- [92] Gerlach, D., *Geschichte der Mikroskopie*, 1. Auflage, Harri-Verlag GmbH **2009**
- [93] Tyndall, J., *Six Lectures on Light*, Longmans, Green & Co, London **1875**
- [94] Malvern Instruments Limited, *Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes* **2014**
- [95] *NanoWizard AFM*, Handbook, Version 2.2a **2012**
- [96] http://www.schaefer-tec.com/uploads/pics/NaDiaProbe_Tip_Web_01.jpg, (Stand 27.01.2015)
- [97] <http://www.team-nanotec.de/ktmplpro/images/uploads/lrch.jpg?0.8082165947513137>, (Stand 27.01.2015)
- [98] <http://www.nanoworld.com/pointprobe-tapping-mode-afm-tip-nch>, (Stand 27.01.2015)
- [99] Zellermann, A., *Strukturveränderungen anionischer Polysaccharide in Gegenwart mehrwertiger Kationen*, Dissertation, Essen **2012**
- [100] Euler, L., *The rational mechanics of flexible or elastic bodies 1638 - 1788*, Introduction to Leonhardi Euleri Opera omnia vol X et XI Seriei Secundae, Orell Fussli, Turici **1960**

-
- [101] Rotsch, C., *Elastizitätsmessungen an lebenden Zellen mit dem Rasterkraftmikroskop*, Dissertation, München **1999**
- [102] Skoog, D. A.; Leary, J. J., *Instrumentelle Analytik*, Grundlagen, Geräte, Anwendungen, Springer-Verlag, Berlin **1996**
- [103] Schmidt, W., *Optische Spektroskopie*, Eine Einführung, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim **2000**
- [104] *DIN EN ISO 9227:2012-09*, Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären - Salzsprühnebelprüfungen (ISO 9227:2012) **2012**
- [105] Barsoukov, E.; Macdonald, J. R., *Impedance Spectroscopy*, Theory, Experiment, and Applications, John Wiley & Sons, New Jersey **2005**
- [106] Ende, D.; Mangold, K.-M., *Impedanzspektroskopie*, Chemie in unserer Zeit, 27. Jahrg., 3, **1993**, S. 134–140
- [107] Metrohm, *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*, Part 3 - Data Analysis
- [108] Warburg, E., *Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom*, Annalen der Physik, 303, 3, **1899**, S. 493–499
- [109] Neumann, E., *Ueber die Polarisationscapacität umkehrbarer Elektroden*, Annalen der Physik, 303, 3, **1899**, S. 500–534
- [110] Skale, S.; Dolecek, V.; Slemnik, M., *Substitution of the constant phase element by Warburg impedance for protective coatings*, Corrosion Science, 49, **2007**, S. 1045–1055
- [111] Gabrielli, C., *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*, Report Solartron Electronic Group Ltd., **1998**
- [112] Rammelt, U.; Reinhard, G., *Anwendung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) zur Beurteilung der Lochkorrosion und ihrer Inhibition*, Werkstoffe und Korrosion, 41, **1990**, S. 391–395
- [113] Leonard, F.; Kulkarni, R. K.; Brandes, G.; Nelson, J.; Cameron, J. J., *Synthesis and degradation of poly (alkyl α -cyanoacrylates)*, J. Appl. Polym. Sci, 10, **1966**, S. 259–272
- [114] Beuermann, S., *Einbindung von Polyalkylcyanoacrylat-Nanokapseln in Metalloberflächen*, Dissertation, Essen **2015**
- [115] Wanner, M., *Systeme "Standard" (inhibitorfrei) und "mit Rewocoros AC 28-Kapseln"*
- [116] Wanner, M.; Krawczyk, K.; Schauer, T.; Lachery, E.; Peeterbroeck, S.; Poelman, M.; Stenzel, V.; Cybik, M.; Mayer, C., *Evaluation of the "self-healing", corrosion inhibitive effect of nanocontainers, micro- and nanocapsules in anticorrosive paints*, Coatings Science International - COSI 2015, **2015**
- [117] Wanner, M.; Krawczyk, K.; Schauer, T.; Lachery, E.; Peeterbroeck, S.; Poelman, M.; Schreiner, C.; Stenzel, V.; Cybik, M.; Mayer, C., *Detecting "Self-Healing" Effects*, European Coatings Journal, 4, **2016**, S. 58–63
- [118] Gref, R.; Couvreur, P., *Nanocapsules: preparation, characterization and therapeutic applications*. In: Torchilin, V. P. (Hrsg.): Nanoparticulates as Drug Carriers. London, UK **2006**

-
- [119] Chui, V. W. D.; Mok, K. W.; Ng, C. Y.; Luong, B. P.; Ma, K. K., *Removal and recovery of copper(II), Chromium(III), and nickel(II) from solutions using crude shrimp chitin packed in small columns*, Environmental International, 4, 22, **1996**, S. 463–468
- [120] Vijaya, Y.; Popuri, S. R.; Boddu, V. M.; Krishnaiah, A., *Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption*, Carbohydrate Polymers, 72, 2, **2008**, S. 261–271
- [121] Inoue, k.; Baba, Y.; Yoshizuka, K.; Noguche, H.; Yoshizaki, M., *Selectivity series in the adsorption of metal ions on a resin prepared by crosslinking copper(II) complexed chitosan*, Chemical Letters, **1988**, S. 1281–1284
- [122] Altinbas, N., *Verkapselung von organischen Substraten in Polycyanoacrylat-Nanokapseln*, Dissertation, Duisburg **2003**
- [123] Lide, D. L., *Handbook of Chemistry and Physics*, 72. Aufl., CRC Press, Boston **1991-1992**
- [124] Jernstedt, G. W.; Ceresa, M., *Am. Pat.* 2470775
- [125] Wanner, M.; Lachery, E.; Peeterbroeck, S.; Poelman, M.; Schreiner, C.; Stenzel, V.; Cybik, M.; Mayer, C., *CORNET SelfRepCoat - Final Report* **2016**
- [126] Wanner, M., *G50 mit Warburg*
- [127] Mansfeld, F., *Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings*, J. Appl. Electrochem, 25, **1995**, S. 189–202

7. Anhang

7.1 Synthesen

Synthese der ölgefüllten Nanokapseln, Standardansatz:

| Vorlage | | |
|-------------------|----------------------------|--------|
| Substanz | Bemerkung | Menge |
| Synperonic PE/F68 | angesetzt, 0,5%-ig | 100 ml |
| Ölphase | | |
| abs. EtOH | mit HCl angesäuert, pH=4-5 | 26 ml |
| Miglyol | | 1,9 g |
| Vetbond (n-BCA) | | 0,3 ml |

Synthese der ölgefüllten Nanokapseln, Ansatz für die Galvanik:

| Vorlage | | |
|---------------------|----------------------------|---------|
| Substanz | Bemerkung | Menge |
| Synperonic PE/F68 | angesetzt, 0,5%-ig | 300 ml |
| Ölphase | | |
| abs. EtOH | mit HCl angesäuert, pH=4-5 | 78 ml |
| Miglyol | | 5,7 g |
| optional: Sudanblau | bis Miglyol gesättigt | 0,013 g |
| Vetbond (n-BCA) | | 0,9 ml |

250 ml Kapseldispersion werden dann mit 80 ml 0,5%-iger wässriger Chitosanlösung versetzt.

Synthese der kationischen Nanokapseln, mit einem Gemisch aus Synperonic und Benzalkoniumchlorid:

| Vorlage | | |
|---------------------|----------------------------|---------|
| Substanz | Bemerkung | Menge |
| Synperonic PE/F68 | angesetzt, 0,5%-ig | 30 ml |
| Benzalkoniumchlorid | angesetzt, 0,5%-ig | 15 ml |
| Ölphase | | |
| abs. EtOH | mit HCl angesäuert, pH=4-5 | 13 ml |
| Miglyol | | 1,0 g |
| Vetbond (n-BCA) | | 0,15 ml |

Synthese der mit Rewocoros AC 28 gefüllten Nanokapseln, mit Miglyol 812:

| Vorlage | | |
|-----------------|----------------------------|----------|
| Substanz | Bemerkung | Menge |
| Lutrol F68 | angesetzt, 0,5%-ig | 100,0 ml |
| Ölphase | | |
| abs. EtOH | mit HCl angesäuert, pH=4-5 | 26,0 ml |
| Miglyol 812 | | 2,0 ml |
| Rewocoros AC 28 | | 0,8 ml |
| Vetbond (n-BCA) | | 0,4 ml |

Synthese der mit Rewocoros AC 28 gefüllten Nanokapseln:

| Vorlage | | |
|-----------------|----------------------------|----------|
| Substanz | Bemerkung | Menge |
| Lutrol F68 | angesetzt, 0,5%-ig | 100,0 ml |
| Ölphase | | |
| abs. EtOH | mit HCl angesäuert, pH=4-5 | 26,0 ml |
| Rewocoros AC 28 | | 4,0 ml |
| Vetbond (n-BCA) | | 0,4 ml |

Synthese der mit Additive G50 gefüllten Nanokapseln, mit Miglyol 812:

| Vorlage | | |
|-----------------|----------------------------|----------|
| Substanz | Bemerkung | Menge |
| Lutrol F68 | angesetzt, 0,5%-ig | 100,0 ml |
| Ölphase | | |
| abs. EtOH | mit HCl angesäuert, pH=4-5 | 24,0 ml |
| Miglyol 812 | | 1,6 ml |
| Additive G50 | | 0,8 ml |
| Vetbond (n-BCA) | | 0,4 ml |

Synthese der mit Additive G50 gefüllten Nanokapseln, mit Lackleinöl:

| Vorlage | | |
|------------------|----------------------------|----------|
| Substanz | Bemerkung | Menge |
| Lutrol F68 | angesetzt, 0,5%-ig | 100,0 ml |
| Ölphase | | |
| abs. Isopropanol | mit HCl angesäuert, pH=4-5 | 30,0 ml |
| Lackleinöl | | 1,6 ml |
| Additive G50 | | 1,6 ml |
| Vetbond (n-BCA) | | 0,4 ml |

Ansatz des Nickel-Bades:

| Substanz | Menge |
|--------------------------------------|--------|
| H ₂ O | 100 ml |
| NiSO ₄ ·6H ₂ O | 30,0 g |
| NiCl ₂ ·6H ₂ O | 60,0 g |
| Borsäure | 9,0 g |
| Na-Saccharin | 0,6 g |
| Synperonic PE/F68 | 0,15 g |
| Nanokapseldispersion | 200 ml |

Verwendete Parameter: 24 mA DC, 2V, 50 – 70 °C

7.2 Ergebnisse der elektrochemischen Impedanzspektroskopie

Tab. 9: Rewocoros AC 28-Kapseln, ohne Verletzung

| 0h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
|------|---------------------|----------------|------------|------------|---------|------------------------|-----------|
| | R_S | Free (\pm) | -20.02 | 52.733 | 263.4 | | |
| | $C_{\text{coat-T}}$ | Free (\pm) | 8.0188E-10 | 7.074E-11 | 8.8218 | | |
| | $C_{\text{coat-P}}$ | Free (\pm) | 0.95721 | 0.0070916 | 0.74086 | | |
| | R_{coat} | Free (\pm) | 2.0162E06 | 2.858E06 | 141.75 | | |
| | $C_{\text{dl-T}}$ | Free (\pm) | 2.3985E-09 | 1.8027E-10 | 7.5159 | | |
| | $C_{\text{dl-P}}$ | Free (\pm) | 0.53534 | 0.019368 | 3.6179 | Chi-Squared: | 0.0007007 |
| | R_{corr} | Free (\pm) | 7.3586E07 | 3.1749E06 | 4.3145 | Weight Sum of Squares: | 0.02032 |
| | | | | | | | |
| 21h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
| | R_S | Fixed (X) | 90.55 | N/A | N/A | | |
| | $C_{\text{coat-T}}$ | Fixed (X) | 158E-09 | N/A | N/A | | |
| | $C_{\text{coat-P}}$ | Fixed (X) | 0.96086 | N/A | N/A | | |
| | R_{coat} | Free (\pm) | 15534 | 1214 | 7.8151 | | |
| | $C_{\text{dl-T}}$ | Fixed (X) | 7.1154E-08 | N/A | N/A | | |
| | $C_{\text{dl-P}}$ | Fixed (X) | 0.55052 | N/A | N/A | Chi-Squared: | 0.002926 |
| | R_{corr} | Fixed (X) | 4.397E05 | N/A | N/A | Weight Sum of Squares: | 0.10826 |
| | | | | | | | |
| 94h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
| | R_S | Free (\pm) | -11.79 | 116.39 | 987.19 | | |
| | $C_{\text{coat-T}}$ | Free (\pm) | 8.4091E-09 | 1.5831E-08 | 188.26 | | |
| | $C_{\text{coat-P}}$ | Free (\pm) | 0.85243 | 0.129 | 15.133 | | |
| | R_{coat} | Free (\pm) | 10912 | 31223 | 286.13 | | |
| | $C_{\text{dl-T}}$ | Free (\pm) | 2.9027E-07 | 1.5059E-07 | 51.879 | | |
| | $C_{\text{dl-P}}$ | Free (\pm) | 0.47568 | 0.043205 | 9.0828 | Chi-Squared: | 0.0015495 |
| | R_{corr} | Free (\pm) | 1.3254E05 | 30947 | 23.349 | Weight Sum of Squares: | 0.044935 |
| | | | | | | | |
| 178h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
| | R_S | Free (\pm) | -137.1 | 48.455 | 35.343 | | |
| | $C_{\text{coat-T}}$ | Free (\pm) | 3.3702E-08 | 7.1747E-09 | 21.289 | | |
| | $C_{\text{coat-P}}$ | Free (\pm) | 0.75355 | 0.018734 | 2.4861 | | |
| | R_{coat} | Fixed (X) | 6500 | N/A | N/A | | |
| | $C_{\text{dl-T}}$ | Free (\pm) | 4.9235E-06 | 1.0031E-06 | 20.374 | | |
| | $C_{\text{dl-P}}$ | Free (\pm) | 0.2297 | 0.030873 | 13.441 | Chi-Squared: | 0.002101 |
| | R_{corr} | Free (\pm) | 69978 | 5610.3 | 8.0172 | Weight Sum of Squares: | 0.058827 |

Tab. 10: Standard, ohne Verletzung

| 0h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
|------|----------------------|----------|-------------|------------|---------|------------------------|------------|
| | R _S | Free (±) | 14.98 | 28.64 | 191.9 | | |
| | C _{coat} -T | Free (±) | 5.8596E-10 | 3.5386E-11 | 6.039 | | |
| | C _{coat} -P | Free (±) | 0.98067 | 0.0047162 | 0.48092 | | |
| | R _{coat} | Free (±) | 4.2936E06 | 1.1804E07 | 274.92 | | |
| | C _{dl} -T | Free (±) | 5.3302E-10 | 1.5352E-11 | 2.8802 | | |
| | C _{dl} -P | Free (±) | 0.55894 | 0.040766 | 7.2934 | Chi-Squared: | 0.00061118 |
| | R _{corr} | Free (±) | 3.3025E10 | 1.6335E10 | 49.463 | Weight Sum of Squares: | 0.017724 |
| | | | | | | | |
| 21h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
| | R _S | Free (±) | 3.779 | 58.975 | 1560.6 | | |
| | C _{coat} -T | Free (±) | 1.4767E-08 | 1.1116E-08 | 75.276 | | |
| | C _{coat} -P | Free (±) | 0.81789 | 0.055587 | 6.7964 | | |
| | R _{coat} | Free (±) | 16846 | 23008 | 136.58 | | |
| | C _{dl} -T | Free (±) | 2.252E-07 | 3.7701E-08 | 16.741 | | |
| | C _{dl} -P | Free (±) | 0.48147 | 0.02774 | 5.7615 | Chi-Squared: | 0.00062759 |
| | R _{corr} | Free (±) | 250450 | 23073 | 9.2126 | Weight Sum of Squares: | 0.0182 |
| | | | | | | | |
| 94h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
| | R _S | Free (±) | -233.7 | 26.158 | 11.193 | | |
| | C _{coat} -T | Free (±) | 1.4835E-07 | 8.3596E-09 | 5.6351 | | |
| | C _{coat} -P | Free (±) | 0.6493 | 0.0053104 | 0.81959 | | |
| | R _{coat} | Free (±) | 31384 | 363 | 1.1566 | | |
| | C _{dl} -T | Free (±) | 5.2502E-05 | 3.4186E-06 | 6.5114 | | |
| | C _{dl} -P | Free (±) | 0.68846 | 0.55217 | 8.0204 | Chi-Squared: | 0.0013088 |
| | R _{corr} | Free (±) | 38191 | 7601.3 | 19.903 | Weight Sum of Squares: | 0.040572 |
| | | | | | | | |
| 178h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
| | R _S | Free (±) | -480.5 | 37.334 | 7.7698 | | |
| | C _{coat} -T | Free (±) | 3.6248E-07 | 1.5342E-08 | 4.2325 | | |
| | C _{coat} -P | Free (±) | 0.57445 | 0.0045815 | 0.79755 | | |
| | R _{coat} | Free (±) | 65502 | 1108.9 | 1.6929 | | |
| | C _{dl} -T | Free (±) | 0.000038693 | 3.5251E-06 | 9.1104 | | |
| | C _{dl} -P | Free (±) | 0.69758 | 0.087306 | 12.516 | Chi-Squared: | 0.00076218 |
| | R _{corr} | Free (±) | 40953 | 13591 | 33.187 | Weight Sum of Squares: | 0.022103 |

Tab. 11: Rewocoros AC28-Kapseln, mit Verletzung

| 0h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
|------|----------------------|----------------|------------|------------|---------|------------------------|------------|
| | W1-R | Free (\pm) | 117 | 4.724 | 4.0376 | | |
| | W1-T | Fixed (X) | 2.135 | N/A | N/A | | |
| | W1-P | Free (\pm) | 0.0396 | 0.0038446 | 9.7086 | | |
| | C _{coat} -T | Free (\pm) | 2.1601E-5 | 1.176E-06 | 5.4442 | | |
| | C _{coat} -P | Free (\pm) | 0.74107 | 0.0080114 | 1.0811 | | |
| | R _{coat} | Free (\pm) | 1408 | 50.544 | 3.5898 | | |
| | C _{dl} -T | Free (\pm) | 0.00016917 | 5.3336E-06 | 3.1528 | | |
| | C _{dl} -P | Free (\pm) | 0.73409 | 0.022296 | 3.0372 | Chi-Squared: | 0.00036063 |
| | R _{corr} | Free (\pm) | 6237 | 407.11 | 6.5273 | Weight Sum of Squares: | 0.010098 |
| | | | | | | | |
| 21h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
| | W1-R | Free (\pm) | 99.9 | 3.1193 | 3.1224 | | |
| | W1-T | Fixed (X) | 2.159 | N/A | N/A | | |
| | W1-P | Free (\pm) | 0.025818 | 0.0032456 | 12.571 | | |
| | C _{coat} -T | Free (\pm) | 2.0426E-05 | 9.15E-07 | 4.4796 | | |
| | C _{coat} -P | Free (\pm) | 0.80656 | 0.0071108 | 0.88162 | | |
| | R _{coat} | Free (\pm) | 1459 | 45.922 | 3.1475 | | |
| | C _{dl} -T | Free (\pm) | 0.00019579 | 7.2922E-06 | 3.7245 | | |
| | C _{dl} -P | Free (\pm) | 0.7845 | 0.027494 | 3.5047 | Chi-Squared: | 0.00043867 |
| | R _{corr} | Free (\pm) | 3215 | 218.17 | 6.786 | Weight Sum of Squares: | 0.012283 |
| | | | | | | | |
| 94h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
| | W1-R | Free (\pm) | 85.83 | 1.464 | 1.7057 | | |
| | W1-T | Fixed (X) | 0.0017887 | N/A | N/A | | |
| | W1-P | Free (\pm) | 0.071321 | 0.0042307 | 5.9319 | | |
| | C _{coat} -T | Free (\pm) | 4.5071E-05 | 2.1243E-06 | 4.7132 | | |
| | C _{coat} -P | Free (\pm) | 0.7903 | 0.0082669 | 1.046 | | |
| | R _{coat} | Free (\pm) | 2752 | 157.12 | 5.7093 | | |
| | C _{dl} -T | Free (\pm) | 0.00026353 | 2.8822E-05 | 10.937 | | |
| | C _{dl} -P | Free (\pm) | 0.92945 | 0.099722 | 10.729 | Chi-Squared: | 0.00097381 |
| | R _{corr} | Free (\pm) | 1886 | 316.07 | 16.759 | Weight Sum of Squares: | 0.027267 |
| | | | | | | | |
| 178h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
| | W1-R | Fixed (X) | 107.6 | N/A | N/A | | |
| | W1-T | Free (\pm) | 0.013092 | 0.0090081 | 68.806 | | |
| | W1-P | Free (\pm) | 0.079629 | 0.0061705 | 7.7491 | | |
| | C _{coat} -T | Free (\pm) | 7.7905E-05 | 3.8872E-06 | 4.9897 | | |
| | C _{coat} -P | Free (\pm) | 0.7648 | 0.01008 | 1.318 | | |
| | R _{coat} | Free (\pm) | 3251 | 198.74 | 6.1132 | | |
| | C _{dl} -T | Free (\pm) | 0.00051937 | 0.0001773 | 34.138 | | |
| | C _{dl} -P | Fixed (X) | 1 | N/A | N/A | Chi-Squared: | 0.0020127 |
| | R _{corr} | Free (\pm) | 1176 | 209.58 | 17.821 | Weight Sum of Squares: | 0.058369 |

Tab. 12: Standard, mit Verletzung

| 0h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
|------|----------------------|----------------|------------|------------|---------|------------------------|------------|
| | W1-R | Free (\pm) | 99.88 | 1.3298 | 1.3314 | | |
| | W1-T | Fixed (X) | 0.00074027 | N/A | N/A | | |
| | W1-P | Free (\pm) | 0.068219 | 0.0021551 | 3.1591 | | |
| | C _{coat} -T | Free (\pm) | 7.4708E-06 | 4.515E-07 | 6.0435 | | |
| | C _{coat} -P | Free (\pm) | 0.82179 | 0.0074272 | 0.90378 | | |
| | R _{coat} | Free (\pm) | 894.4 | 18.345 | 2.0511 | | |
| | C _{dl} -T | Free (\pm) | 0.00022723 | 4.9328E-06 | 2.1708 | | |
| | C _{dl} -P | Free (\pm) | 0.69991 | 0.013145 | 1.8781 | Chi-Squared: | 0.00061478 |
| | R _{corr} | Free (\pm) | 15516 | 1644.1 | 10.596 | Weight Sum of Squares: | 0.018443 |
| | | | | | | | |
| 21h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
| | W1-R | Free (\pm) | 103.7 | 0.070252 | 0.67745 | | |
| | W1-T | Free (\pm) | 5.0067E-07 | 1.2858E-08 | 2.5682 | | |
| | W1-P | Free (\pm) | 0.32707 | 0.0089055 | 2.7228 | | |
| | C _{coat} -T | Free (\pm) | 1.5666E-05 | 5.749E-07 | 3.6697 | | |
| | C _{coat} -P | Free (\pm) | 0.8471 | 0.0048561 | 0.57326 | | |
| | R _{coat} | Free (\pm) | 1441 | 36.099 | 2.5051 | | |
| | C _{dl} -T | Free (\pm) | 0.0002025 | 6.2651E-06 | 3.0939 | | |
| | C _{dl} -P | Free (\pm) | 0.73099 | 0.0022755 | 3.1129 | Chi-Squared: | 0.00027548 |
| | R _{corr} | Free (\pm) | 6376 | 443.63 | 6.9578 | Weight Sum of Squares: | 0.0074379 |
| | | | | | | | |
| 94h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
| | W1-R | Free (\pm) | 130.8 | 1.3913 | 1.0637 | | |
| | W1-T | Free (\pm) | 1.7594E-06 | 1.4521E-07 | 8.2534 | | |
| | W1-P | Free (\pm) | 0.32964 | 0.01808 | 5.4848 | | |
| | C _{coat} -T | Free (\pm) | 6.2778E-05 | 2.8988E-06 | 4.6175 | | |
| | C _{coat} -P | Free (\pm) | 0.77882 | 0.0088246 | 1.1331 | | |
| | R _{coat} | Free (\pm) | 3351 | 231.3 | 6.9024 | | |
| | C _{dl} -T | Free (\pm) | 0.00018532 | 1.5176E-05 | 8.1891 | | |
| | C _{dl} -P | Free (\pm) | 1.035 | 0.086944 | 8.4004 | Chi-Squared: | 0.00086291 |
| | R _{corr} | Free (\pm) | 3217 | 557.91 | 17.343 | Weight Sum of Squares: | 0.023299 |
| | | | | | | | |
| 178h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
| | W1-R | Free (\pm) | 275.2 | 3.9774 | 1.4453 | | |
| | W1-T | Free (\pm) | 1.8149E-06 | 2.0641E-07 | 11.373 | | |
| | W1-P | Free (\pm) | 0.35299 | 0.027894 | 7.9022 | | |
| | C _{coat} -T | Free (\pm) | 8.8663E-05 | 2.8105E-06 | 3.1699 | | |
| | C _{coat} -P | Free (\pm) | 0.68193 | 0.0083227 | 1.2205 | | |
| | R _{coat} | Free (\pm) | 5989 | 510.32 | 8.521 | | |
| | C _{dl} -T | Fixed (X) | 0.0001005 | N/A | N/A | | |
| | C _{dl} -P | Fixed (X) | 0.197 | N/A | N/A | Chi-Squared: | 0.0026192 |
| | R _{corr} | Fixed (X) | 13326 | N/A | N/A | Weight Sum of Squares: | 0.083815 |

Tab. 13: Additive G50-Kapseln, mit Verletzung

| 0h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
|------|----------------------|-----------|------------|------------|---------|------------------------|------------|
| | R _S | Free (±) | 54.93 | N/A | N/A | | |
| | C _{coat} -T | Fixed (X) | 1.492E-09 | N/A | N/A | | |
| | C _{coat} -P | Fixed (X) | 0.93279 | N/A | N/A | | |
| | R _{coat} | Fixed (X) | 22123 | N/A | N/A | | |
| | C _{dl} -T | Fixed (X) | 5.8543E-05 | N/A | N/A | | |
| | C _{dl} -P | Fixed (X) | 0.44893 | N/A | N/A | | |
| | R _{corr} | Fixed (X) | 28734 | N/A | N/A | | |
| | | | | | | | |
| 21h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
| | W1-R | Free (±) | 635.2 | 4.9663 | 0.78185 | | |
| | W1-T | Free (±) | 1.1849E-06 | 6.0747E-08 | 5.1268 | | |
| | W1-P | Free (±) | 0.41578 | 0.01716 | 4.1272 | | |
| | C _{coat} -T | Free (±) | 4.4947E-05 | 5.2673E-06 | 11.719 | | |
| | C _{coat} -P | Free (±) | 0.67178 | 0.019961 | 2.9714 | | |
| | R _{coat} | Free (±) | 940.6 | 43.316 | 4.6051 | | |
| | C _{dl} -T | Free (±) | 0.00088246 | 1.7625E-05 | 1.9973 | | |
| | C _{dl} -P | Free (±) | 0.60692 | 0.017792 | 2.9315 | Chi-Squared: | 0.00072717 |
| | R _{corr} | Fixed (X) | 1.341E11 | N/A | N/A | Weight Sum of Squares: | 0.021815 |
| | | | | | | | |
| 94h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
| | W1-R | Free (±) | 247.2 | 2.6425 | 1.069 | | |
| | W1-T | Free (±) | 1.5881E-06 | 1.2435E-07 | 7.8301 | | |
| | W1-P | Free (±) | 0.32134 | 0.017526 | 5.454 | | |
| | C _{coat} -T | Free (±) | 9.5437E-05 | 6.6888E-06 | 7.0086 | | |
| | C _{coat} -P | Free (±) | 0.68328 | 0.013443 | 1.9674 | | |
| | R _{coat} | Free (±) | 1514 | 81.379 | 5.3751 | | |
| | C _{dl} -T | Free (±) | 0.00064387 | 4.0314E-05 | 6.2612 | | |
| | C _{dl} -P | Free (±) | 0.96466 | 0.086147 | 8.9303 | Chi-Squared: | 0.00081047 |
| | R _{corr} | Free (±) | 1497 | 268.58 | 17.941 | Weight Sum of Squares: | 0.021883 |
| | | | | | | | |
| 178h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
| | W1-R | Free (±) | 255.2 | 2.016 | 0.78997 | | |
| | W1-T | Fixed (X) | 1.4083E-06 | 3.5493E-08 | 2.5203 | | |
| | W1-P | Fixed (X) | 0.36906 | 0.007302 | 1.9785 | | |
| | C _{coat} -T | Fixed (X) | 0.00022748 | 1.202E-05 | 5.284 | | |
| | C _{coat} -P | Fixed (X) | 0.53413 | 0.0085325 | 1.5975 | | |
| | R _{coat} | Fixed (X) | 1105 | 52.638 | 4.7636 | | |
| | C _{dl} -T | Fixed (X) | 0.0010773 | 8.4547E-05 | 7.848 | | |
| | C _{dl} -P | Fixed (X) | 1.053 | 0.10391 | 9.868 | Chi-Squared: | 0.00039309 |
| | R _{corr} | Fixed (X) | 650.3 | 116.44 | 17.906 | Weight Sum of Squares: | 0.010613 |

Tab. 14: Additive G50, mit Verletzung

| 0h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
|------|----------------------|----------------|------------|------------|---------|------------------------|------------|
| | W1-R | Free (\pm) | 266.2 | 8.043 | 3.0214 | | |
| | W1-T | Fixed (X) | 16084E-07 | N/A | N/A | | |
| | W1-P | Free (\pm) | 0.11882 | 0.032533 | 27.38 | | |
| | C _{coat} -T | Free (\pm) | 4.8869E-05 | 2.5997E-06 | 5.3197 | | |
| | C _{coat} -P | Free (\pm) | 0.69071 | 0.0089201 | 1.2914 | | |
| | R _{coat} | Free (\pm) | 1165 | 27.256 | 2.3396 | | |
| | C _{dl} -T | Free (\pm) | 0.00075231 | 2.5034E-05 | 3.3276 | | |
| | C _{dl} -P | Free (\pm) | 0.95127 | 0.045539 | 4.7872 | Chi-Squared: | 0.00070298 |
| | R _{corr} | Free (\pm) | 2584 | 449.36 | 17.39 | Weight Sum of Squares: | 0.019683 |
| | | | | | | | |
| 21h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
| | W1-R | Free (\pm) | 291.6 | 3.8992 | 1.3372 | | |
| | W1-T | Free (\pm) | 5.6164E-07 | 7.0221E-08 | 12.503 | | |
| | W1-P | Free (\pm) | 0.26575 | 0.027667 | 10.411 | | |
| | C _{coat} -T | Free (\pm) | 4.2029E-05 | 3.0491E-06 | 7.2548 | | |
| | C _{coat} -P | Free (\pm) | 0.69905 | 0.012714 | 1.8188 | | |
| | R _{coat} | Free (\pm) | 1146 | 38.771 | 3.3832 | | |
| | C _{dl} -T | Free (\pm) | 0.0012098 | 7.7368E-05 | 6.3951 | | |
| | C _{dl} -P | Free (\pm) | 0.77119 | 0.079945 | 10.366 | Chi-Squared: | 0.00057216 |
| | R _{corr} | Free (\pm) | 13395 | 76064 | 567.85 | Weight Sum of Squares: | 0.015448 |
| | | | | | | | |
| 94h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
| | W1-R | Free (\pm) | 652.1 | 5.8729 | 0.90061 | | |
| | W1-T | Free (\pm) | 3.0892E02 | 1.021E-07 | 3.308 | | |
| | W1-P | Free (\pm) | 0.39348 | 0.0068745 | 1.7471 | | |
| | C _{coat} -T | Free (\pm) | 7.2486E-05 | 5.886E-06 | 8.1202 | | |
| | C _{coat} -P | Free (\pm) | 0.53575 | 0.013439 | 2.5084 | | |
| | R _{coat} | Free (\pm) | 1891 | 97.247 | 5.1426 | | |
| | C _{dl} -T | Free (\pm) | 0.00048802 | 2.4129E-05 | 4.9443 | | |
| | C _{dl} -P | Free (\pm) | 0.83371 | 0.064092 | 7.6876 | Chi-Squared: | 0.00024715 |
| | R _{corr} | Free (\pm) | 1828 | 220.25 | 12.049 | Weight Sum of Squares: | 0.0066731 |
| | | | | | | | |
| 178h | Element | Freedom | Value | Error | Error % | | |
| | W1-R | Free (\pm) | 334.3 | 1.6017 | 0.47912 | | |
| | W1-T | Fixed (X) | 1.6823E-06 | N/A | N/A | | |
| | W1-P | Fixed (X) | 0.35844 | N/A | N/A | | |
| | C _{coat} -T | Fixed (X) | 0.00010806 | N/A | N/A | | |
| | C _{coat} -P | Fixed (X) | 0.60371 | N/A | N/A | | |
| | R _{coat} | Fixed (X) | 752 | N/A | N/A | | |
| | C _{dl} -T | Fixed (X) | 0.0011957 | N/A | N/A | | |
| | C _{dl} -P | Fixed (X) | 0.9555 | N/A | N/A | Chi-Squared: | 0.0012877 |
| | R _{corr} | Fixed (X) | 646.3 | N/A | N/A | Weight Sum of Squares: | 0.045069 |

7.3 Geräte und Chemikalien

7.3.1 Geräte

| | | |
|---------------------|---|-------------------------------------|
| AFM | JPK NanoWizard® | |
| | Spitzen | NanoWorldPointprobe® NCH |
| | | Länge: 125µm, Federkonstante 42 N/m |
| Analysenwaage | Satorius analytic A200S | |
| Dunkelfeldmikroskop | Kamera | Phytec FACAM-011H |
| | Mikroskop | Leitz Orthoplan |
| | Objektiv | Leitz PI40 0.65 |
| Zetasizer | Malvern Zetasizer NanoZS (633 nm Laser) | |
| Galvanik | Rhode & Schwarz Stromversorgungsgerät NGK70 | |
| Multimeter | Voltcraft 96 | |

7.3.2 Chemikalien

| Chemikalien | Hersteller | CAS-Nr. |
|---|----------------------|------------|
| Acetat-Puffer 0,1 M, pH = 4,65 | Fluka | 126-96-5 |
| Aceton, p.a. | Appli Chem GmbH | 67-64-1 |
| Additive G50 | High TAC | |
| Borsäure, 99,5% | Sigma | 0043-35-3 |
| Chitosan | Sigma Aldrich | 9012-76-4 |
| Cyclohexan, Normapur | BDH Prolabo | 110-82-7 |
| Ethanol | VWR International | 64-17-5 |
| Isopropanol | Acros | 67-63-0 |
| Lutrol F68 | BASF | 9003-11-6 |
| Miglyol 812 | Sasol Witten Germany | |
| Natriumsaccharin | Fluka | 82385-42-0 |
| n-Butylcyanoacrylat, Vetbond™ | 3M, USA | 6606-65-1 |
| n-Hexan | ACROS Organics | 110-54-3 |
| Nickel(II)-chlorid Hexahydrat (NiCl ₂ • 6 H ₂ O), 98% | Alfa Aesar | 7791-20-0 |
| Nickel(II)-sulfat Hexahydrat (NiSO ₄ • 6 H ₂ O), 98% | Alfa Aesar | 10101-97-0 |
| Rewocoros AC 101 | Evonik | 26027-37-2 |
| | | 141-43-5 |
| Rewocoros AC 28 | Evonik | 93-83-4 |
| | | 11-42-2 |

| | | |
|-------------------------------|-------------------|------------|
| Salzsäure (konz.), 37% | Sigma Aldrich | 7647-01-0 |
| Schwefelsäure (konz.), 95-97% | J. T. Baker | 7664-93-9 |
| Sudanblau | Sigma Aldrich | 17354-14-2 |
| Synperonic PE/F68 | Fluka, GC | 9003-11-6 |
| Trichlorooctadecylsilan 90+ % | Sigma Aldrich | 112-04-9 |
| Wiener Kalk | Christiane Hinsch | 37247-91-9 |

7.4 Verwendete Abkürzungen

| | |
|-------|---|
| n-BCA | n-Butyl-2-cyanoacrylat |
| AFM | atomic force microscopy, Rasterkraftmikroskopie |
| DNA | Desoxyribonukleinsäure |
| OWEA | Offshore-Windenergieanlage |
| PACA | Polyalkylcyanoacrylat |
| O/W | Öl-in-Wasser |
| W/O | Wasser-in-Öl |
| Me | Elektrodenmetall |
| äH | äußere Helmholtz-Fläche |
| DLS | dynamische Lichtstreuung |
| NSS | neutraler Salzsprühtest |
| EIS | Elektrochemische Impedanzspektroskopie |
| RT | Raumtemperatur |

7.5 Formelsymbole und Konstanten

| Formelsymbole | Definition und Konstanten |
|-------------------|---|
| D | Diffusionskoeffizient |
| q | Fläche |
| $\overline{u^2}$ | mittleres Geschwindigkeitsquadrat |
| m | Masse |
| T | Temperatur |
| k | Geschwindigkeitskonstante |
| W_R | Reibungskoeffizient |
| N_A | Avogadrozahl $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| R | ideale Gaskonstante $R = 8,31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| r | Teilchenradius |
| r_H | hydrodynamischer Teilchenradius |
| η | Viskosität |
| A | Ampere |
| a | Durchmesser |
| φ | Potential |
| ε | Permittivität (dielektrische Leitfähigkeit, gibt die Durchlässigkeit eines Materials für elektrische Felder an) |
| Q | Ladungsdichte |
| $\Delta\varphi$ | Galvanispannung |
| ζ | Zeta-Potential (ZP) |
| κ | diffuse Doppelschicht |
| μ_i^* | elektrochemisches Potential |
| I_u | Lichtintensität des Umfelds |
| I_o | Lichtintensität des Objekts |
| S | Verschiebung |
| Δ | Diffusionszeit |
| $\overline{S^2}$ | mittleres Verschiebungsquadrat |
| F | Kraft |
| k | Federkonstante |
| s | Auslenkung |
| f | Resonanzfrequenz |
| w | Breite |
| t | Höhe |
| l | Länge |
| E | Young's Modulus |
| h_{korr} | korrigierte Höhe |

| Formelsymbole | Definition und Konstanten |
|-------------------|---|
| h | Höhe |
| S | Spitzenempfindlichkeit |
| q | vertikale Durchbiegung |
| λ | Wellenlänge |
| v | Frequenz |
| c | Lichtgeschwindigkeit $c = 2,998 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| E | Energie |
| h | Plancksches Wirkungsquantum $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ |
| $\tilde{\nu}$ | Wellenzahl |
| T | Transmissionsvermögen |
| E | Extinktion |
| A | Absorption |
| d | Schichtdicke |
| c | Konzentration |
| ϵ | Extinktionskoeffizient |
| V | Volt |
| R | Widerstand |
| t | Zeit |
| R_s | Widerstand der Elektrolytlösung |
| R_{coat} | Beschichtungswiderstand, Maß für die Barrierewirkung |
| R_{corr} | Polarisationswiderstand, Maß für Ausbildung von Korrosion |
| R_{por} | Porenwiderstand, entspricht Beschichtungswiderstand |
| C_{coat} | Beschichtungskapazität, Maß für die Wasseraufnahme der Beschichtung |
| C_{dl} | Doppelschichtkapazität, Maß für die Beschichtungsdelamination |
| W_s | Warburg-Element |
| Z | Impedanz |
| theta | Phasenverschiebungswinkel zwischen Spannung und Strom |
| mV | mit Defekt, mit Verletzung |
| oV | ohne Defekt, ohne Verletzung |
| W_{s-R} | Widerstand des Warburg-Elements |
| \bar{M} | Molmassenmittel |
| $[\eta]$ | Grenzviskosität |

7.6 Abbildungsverzeichnis

| | | |
|----|---|----|
| 1 | Schematischer Ablauf der Bildungstheorie nach Al Khouri Fallouh | 10 |
| 2 | Schematische Darstellung der Primär- und Sekundärkonvektion | 10 |
| 3 | Kettenstart der anionischen Polymerisation | 11 |
| 4 | Kettenwachstum | 11 |
| 5 | Übertragungsreaktion | 11 |
| 6 | Kettenabbruchreaktion | 12 |
| 7 | Schematischer Aufbau einer ölgefüllten PACA-Nanokapsel | 12 |
| 8 | Schematische Darstellung der Gewinnung von Chitosan aus Krabbenschalen | 13 |
| 9 | Strukturausschnitt des Chitosanmoleküls | 13 |
| 10 | Schematischer Aufbau einer ölgefüllten PACA-Nanokapsel mit Chitosan | 14 |
| 11 | Galvanische Abscheidung eines Partikel-Metall-Komposits | 15 |
| 12 | Nickel-Niederschlag | 19 |
| 13 | Abhängigkeit der Zugfestigkeit und Dehnung | 20 |
| 14 | Zug- und Druckeigenspannung | 21 |
| 15 | Vereinfachte Darstellung der Eigenspannung erster Art | 21 |
| 16 | Vereinfachte Darstellung der Eigenspannung zweiter Art | 21 |
| 17 | Arteigene Zugeigenspannung des Nickelüberzugs | 22 |
| 18 | Linearer Potentialverlauf zwischen Elektrode und äußerer Helmholtz-Fläche | 24 |
| 19 | Potentialverlauf in der elektrolytischen Doppelschicht | 26 |
| 20 | Schematische Darstellung der Korrosion | 28 |
| 21 | In einen Primer eingearbeitete Nanokapseln mit Korrosionsinhibitoren | 30 |
| 22 | Allgemeine Struktur eines Polyoxyalkylens | 32 |
| 23 | Schematischer Aufbau des Inhibitors Additive G50 | 32 |
| 24 | Strukturen des Korrosionsinhibitors Rewocoros AC28 | 32 |
| 25 | Strukturen des Korrosionsinhibitors Rewocoros AC101 | 33 |
| 26 | Schematische Darstellung der Hell- und Dunkelfeldmikroskopie | 34 |
| 27 | Aufnahme mit dem Dunkelfeldmikroskop | 35 |
| 28 | Verschiebung eines Teilchens parallel zur Achse | 35 |
| 29 | Verschiedene AFM-Spitzenformen | 37 |
| 30 | Schematischer Aufbau eines AFM | 37 |
| 31 | Schematische Darstellung des Non-Contact-Mode | 38 |
| 32 | Schematische Darstellung des Contact-Mode | 38 |
| 33 | Schematische Darstellung des Intermittent-Contact-Mode | 39 |
| 34 | Allgemeine Darstellung der Kontakt-Modi im Lennard-Jones-Potential | 39 |
| 35 | Schematische Darstellung der Federkonstante k | 40 |
| 36 | Darstellung einer AFM-Aufnahme | 41 |
| 37 | Schematische Darstellung eines Kraft-Experiments | 37 |

| | | |
|----|---|----|
| 38 | Vereinfachte schematische Darstellung der Kraftkurven | 43 |
| 39 | Abnahme der Lichtintensität | 45 |
| 40 | Aufbau der Galvanik | 56 |
| 41 | Schaltbild zur Strom- und Spannungsmessung | 56 |
| 42 | Darstellung einer entstehenden funktionalisierten galvanischen Oberfläche | 58 |
| 43 | Darstellung des Kratzversuchs zur Untersuchung der Oberflächenfunktionalisierung | 59 |
| 44 | Darstellung einer Lackschicht mit Verletzung und beginnender Heilung | 62 |
| 45 | Histogramm der ölgefüllten Standard-Nanokapseln | 63 |
| 46 | Weiteres Histogramm der ölgefüllten Standard- anokapseln | 64 |
| 47 | Histogramm (DLS) der ölgefüllten Nanokapseln | 65 |
| 48 | Zeta-Potential der ölgefüllten Nanokapseln | 65 |
| 49 | Histogramm der mit Benzalkoniumchlorid hergestellten Nanokapseln | 67 |
| 50 | Histogramm (DLS) der mit Benzalkoniumchlorid hergestellten Nanokapseln | 67 |
| 51 | Zeta-Potential der mit Benzalkoniumchlorid hergestellten Nanokapseln | 68 |
| 52 | Histogramm der mit Benzalkoniumchlorid und Synperonic PE/F68 hergestellten Nanokapseln | 69 |
| 53 | Histogramm (DLS) der mit Benzalkoniumchlorid und Synperonic PE/F68 hergestellten Nanokapseln | 69 |
| 54 | Zeta-Potential der mit Histogramm der mit Benzalkoniumchlorid und Synperonic PE/F68 hergestellten Nanokapseln | 70 |
| 55 | Veränderung der Kapselgröße mit zunehmender Chitosankonzentration | 72 |
| 56 | Zusammenhang zwischen Zeta-Potential und Chitosankonzentration | 73 |
| 57 | Zusammenhang zwischen Zeta-Potential und Dialyse | 74 |
| 58 | Festes Gel aus Chitosan und Nickel-Lösung | 75 |
| 59 | Vergleich der Größenverteilungen mit und ohne Chitosan | 76 |
| 60 | Histogramm Probe A, mit und ohne Chitosan, t = 1 d | 78 |
| 61 | Histogramm Probe B, mit und ohne Chitosan, t = 15 d | 78 |
| 62 | Histogramm Probe C, mit und ohne Chitosan, t = 29 d | 78 |
| 63 | Histogramm Probe D, mit und ohne Chitosan, t = 57 d | 79 |
| 64 | Histogramm Probe E, mit und ohne Chitosan, t = 75 d | 79 |
| 65 | Histogramm Probe F, mit und ohne Chitosan, t = 91 d | 79 |
| 66 | Veränderung der Kapselradien mit der Zeit | 80 |
| 67 | Größenverteilung der Nanokapseln mit 0,4 g mit Rewocoros AC 101 auf 2 g Miglyol | 82 |
| 68 | Größenverteilung der Nanokapseln mit 0,8 ml mit Rewocoros AC 28 auf 2,0 ml Miglyol | 83 |
| 69 | Größenverteilung der Nanokapseln mit Rewocoros AC 28 | 84 |
| 70 | Größenverteilung der Nanokapseln mit 0,65 ml Additive G50 auf 2,0 ml Miglyol | 85 |
| 71 | Größenverteilung der Nanokapseln mit Additive G50 : Miglyol = 1:2 | 86 |
| 72 | Kapseldispersion auf Objektträger, vor und nach Eindruckversuch | 87 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 73 | Höhenprofil einer Kapsel vor und nach dem Eindrücken | 87 |
| 74 | Größenverteilung der Nanokapseln mit Additive G50 : Lackleinöl = 1:1 | 88 |
| 75 | Defekte galvanische Schicht | 89 |
| 76 | Glänzende, geschlossene Schicht der optimierten Galvanik | 90 |
| 77 | Darstellung des Stroms gegen die Zeit | 91 |
| 78 | Darstellung der Spannung gegen die Zeit | 91 |
| 79 | AFM-Aufnahme einer gereinigten Messingoberfläche | 92 |
| 80 | AFM-Aufnahmen eines 3µm dicken reinen Nickelniederschlags | 92 |
| 81 | Nickelschicht auf einer passivierten Messingoberfläche | 93 |
| 82 | Wenige eingebettete ölgefüllte Kapseln in galvanischer Schicht | 94 |
| 83 | Kationische Kapseln auf einer Nickelschicht | 95 |
| 84 | Kapseln nach dem Eindruckversuch | 96 |
| 85 | Höhenprofil der Kapsel -0- mit Kraftkurve | 96 |
| 86 | Höhenprofil der Kapsel -1- mit Kraftkurve | 96 |
| 87 | Höhenprofil der Kapsel -2- mit Kraftkurve | 97 |
| 88 | Höhenprofil der Kapsel -3- mit Kraftkurve | 97 |
| 89 | Höhenprofil der Kapsel -4- mit Kraftkurve | 98 |
| 90 | UV /Vis-Spektrum | 99 |
| 91 | Galvanische Schichten: Vernicklung mit Stromumkehr | 100 |
| 92 | AFM-Aufnahmen der Vernicklung mit Stromumkehr | 101 |
| 93 | AFM-Aufnahme der angeätzten galvanischen Nickel-Kompositschicht, t = 10 s | 102 |
| 94 | AFM-Aufnahme der angeätzten galvanischen Nickel-Kompositschicht, t = 20 s | 102 |
| 95 | AFM-Aufnahme der angeätzten galvanischen Nickel-Kompositschicht, t = 25 s | 103 |
| 96 | AFM-Aufnahme der angeätzten galvanischen Nickel-Kompositschicht, t = 30 s | 103 |
| 97 | AFM-Aufnahme der angeätzten galvanischen Nickel-Kompositschicht, t = 32 s | 104 |
| 98 | Tiefenprofile der für t = 32 s angeätzten Nickel-Kompositschicht | 104 |
| 99 | AFM-Aufnahme der angeätzten galvanischen Nickel-Kompositschicht, t = 34 s | 105 |
| 100 | AFM-Aufnahme der angeätzten galvanischen Nickel-Kompositschicht, t = 36 s | 105 |
| 101 | Tiefenprofile der für t = 36 s angeätzten Nickel-Kompositschicht | 105 |
| 102 | AFM-Aufnahme der angeätzten galvanischen Nickel-Kompositschicht, t = 37 s | 106 |
| 103 | Tiefenprofile der für t = 37 s angeätzten Nickel-Kompositschicht | 106 |
| 104 | Proben nach 120 h NSS: a)-c) | 107 |
| 105 | Proben nach 120 h NSS: d)-f) | 108 |
| 106 | Identifizierung der EIS-Interpretationsmodelle | 109 |
| 107 | Zeitabhängiges Gesamtspektrum der Impedanz für den Standard | 110 |
| 108 | Zeitabhängiges Gesamtspektrum der Impedanz für Rewocoros AC 28-Kapseln | 111 |
| 109 | Beschichtungswiderstand R_{coat} für Standard- sowie Rewocoros AC 28-Systeme | 112 |
| 110 | Veränderung des Polarisationswiderstands R_{corr} | 113 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 111 | Veränderung des Beschichtungswiderstands R_{coat} für Standard- sowie Rewocos AC 28-Systeme | 113 |
| 112 | Doppelschichtkapazität C_{dl} für Standard- sowie Rewocos AC 28-Systeme | 114 |
| 113 | Ersatzschaltbild zur Beurteilung des Korrosionsinhibitors Additive G50 | 115 |
| 114 | Zeitabhängiges Gesamtspektrum der Impedanz für Additive G50 | 115 |
| 115 | Veränderung des Beschichtungswiderstands R_{coat} und des Warburg-Widerstands W_S -R für Additive G50 | 116 |
| 116 | Veränderung des Polarisationswiderstands R_{corr} für Additive G50 | 116 |
| 117 | Veränderung der Doppelschichtkapazität C_{dl} für Additive G50 | 117 |
| 118 | Veränderung des Beschichtungswiderstands R_{coat} für das Standard- und zwei inhibitorhaltige Kapselsysteme | 118 |
| 119 | Veränderung des Widerstands des Warburg-Elements W_S -R für das Standard- und zwei inhibitorhaltige Kapselsysteme. | 118 |
| 120 | Veränderung der Doppelschichtkapazität C_{dl} für das Standard- und zwei inhibitorhaltige Kapselsysteme. | 119 |
| 121 | Veränderung des Polarisationswiderstands R_{corr} für das Standard- und zwei inhibitorhaltige Kapselsysteme. | 119 |
| 122 | Verschiebungen der Doppelschichtkapazität C_{dl} und des Porenwiderstands R_{por} von EIS-Aufnahmen verschiedener Systeme | 120 |
| 123 | Darstellung funktionaler Oberflächen mit Verletzung und beginnender Heilung | 122 |

7.7 Tabellenverzeichnis

| | | |
|----|--|-----|
| 1 | Abtragungsrate an Stählen aufgrund von Korrosion | 30 |
| 2 | Bayhydrol-Bindemittelsystem | 58 |
| 3 | Chitosankonzentrationen in den Kapseldispersionen | 71 |
| 4 | Veränderung der Kapselgröße | 71 |
| 5 | Veränderung des Zeta-Potentials mit steigender Chitosankonzentration | 73 |
| 6 | Veränderung des Zeta-Potentials durch Dialyse | 74 |
| 7 | Übersicht der Versuchsreihe zur Langzeitstabilität | 77 |
| 8 | Korrosionsinhibitoren und ihre Eignung zur Verkapselung | 81 |
| 9 | EIS-Daten: Rewocoros AC 28-Kapseln, ohne Verletzung | 133 |
| 10 | EIS-Daten: Standard, ohne Verletzung | 134 |
| 11 | EIS-Daten: Rewocoros AC28-Kapseln, mit Verletzung | 135 |
| 12 | EIS-Daten: Standard, mit Verletzung | 136 |
| 13 | EIS-Daten: Additive G50-Kapseln, mit Verletzung | 137 |
| 14 | EIS-Daten: Additive G50, mit Verletzung | 138 |

Aus Datenschutzgründen wurde der Lebenslauf entfernt.